

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-211598

(43) 公開日 平成8年(1996)8月20日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/004	5 0 3		
		5 0 1		
	7/038	5 0 5		
	7/039	5 0 1		

H 0 1 L 21/ 30 5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-39420

(22) 出願日 平成7年(1995)2月6日

(71) 出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 大田 芳久

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 夏井 亨

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 槇田 穰

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 福沢 俊明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 特に P E D に対するプロセス安定性に優れるとともに、感度、解像度、パターン形状、残膜率等にも優れるポジ型またはネガ型の感放射線性樹脂組成物を提供する。

【構成】 ポジ型感放射線性樹脂組成物は、(A) チオスルフォネート構造を有する有機化合物および (B)

(イ) 酸解離性基含有樹脂または (ロ) アルカリ可溶性樹脂とアルカリ溶解性制御剤を含有し、ネガ型感放射線性樹脂組成物は、前記成分 (A)、(C) アルカリ可溶性樹脂および (D) 酸の存在下でアルカリ可溶性樹脂を架橋しうる化合物を含有する。

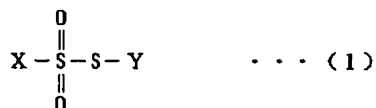
BEST AVAILABLE COPY

(2)

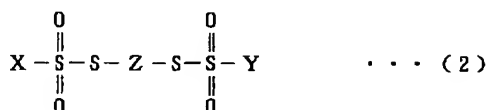
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記式 (1) または式 (2) で表されるチオスルフォネート化合物、

【化1】



【化2】



〔式 (1) および式 (2) において、X および Y は相互に同一でも異なってもよく、置換されていてもよい1価の非環式炭化水素基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基またはヘテロ原子を有する1価の他の有機基を示し、式 (2) において、Z は $-(\text{CH}_2)_n-$ (ここで、n は0～6の整数)、 $-(\text{CH}_2)_m-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_m-$ (ここで、m は0～2の整数) および $-(\text{CH}_2)_m-\text{C}(=\text{N}_2)-(\text{CH}_2)_m-$ (ここで、m は0～2の整数) の群から選ばれる少なくとも1種の2価の基を示す。〕、並びに (B)

(イ) 酸解離性基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂、または (ロ) アルカリ可溶性樹脂およびアルカリ溶解性制御剤を含有することを特徴とするポジ型感放射線性樹脂組成物。

【請求項2】 (A) 請求項1記載の式 (1) または式 (2) で表されるチオスルフォネート化合物、(C) アルカリ可溶性樹脂、並びに (D) 酸の存在下でアルカリ可溶性樹脂を架橋しうる化合物を含有することを特徴とするネガ型感放射線性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、チオスルフォネート構造を有する有機化合物を含有する、特にエキシマレーザー等の遠紫外線の如き各種放射線を用いる微細加工に有用なレジストとして好適なポジ型またはネガ型の感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、リソグラフィーにおける加工サイズの微細化が進んでおり、近年では、0.5 μm以下の微細加工を再現性よく行なうことの可能な技術が必要とされている。そのため、微細加工に用いられるレジストにおいても0.5 μm以下のパターンを精度良く形成することが必要であるが、従来の可視光線 (波長800～400 nm) または近紫外線 (波長400～300 nm) を用いる方法では、0.5 μm以下の微細パターンを高精度に形成する

2

ことは極めて困難である。そこで、より短波長 (波長300 nm以下) の放射線の利用が鋭意検討されている。

このような短波長の放射線としては、例えば水銀灯の輝線スペクトル (波長254 nm)、KrFエキシマレーザー (波長248 nm) 等に代表される遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線を挙げることができるが、これらのうち特にエキシマレーザーを使用するリソグラフィーが、その高出力、高効率特性等の理由から、特に注目されている。このため、リソグラフィーに用いられるレジストに関しても、エキシマレーザーにより、0.5 μm以下の微細パターンを高感度且つ高解像度で再現性よく形成することが必要とされている。エキシマレーザー等の遠紫外線に適したレジストとしては、「化学増幅型レジスト」が提案されている。

化学増幅型レジストは、放射線の照射 (以下、「露光」という。) により酸を生成する感放射線性酸発生剤を使用し、その酸の触媒作用によりレジストの感度を向上させるものであり、例えば特開昭59-45439号公報には、t-ブチル基あるいはt-ブトキシカルボニル基で保護された樹脂と感放射線性酸発生剤との組合せが、また特開昭60-52845号公報には、シリル基で保護された樹脂と感放射線性酸発生剤との組合せが、それぞれ開示されている。またその他にも、アセタール基を含有する樹脂と感放射線性酸発生剤とを含有するレジスト (特開平2-25850号公報) 等、化学増幅型レジストに関しては多くの報告がなされている。これらの化学増幅型レジストを用いるプロセスにおいては、露光により発生した酸の触媒作用をより効果的なものとするため、露光後の加熱処理 (Post Exposure Bake; 以下、「PEB」という。) が一般に行われているが、露光からPEBまでの時間の長短により、得られるパターンの線幅が変動したり、パターン形状が歪む等の異常 (Post Exposure Time Delay; 以下、「PED」という。) が生じ、レジストのPEDに対するプロセス安定性等に問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、露光からPEBまでの時間に依存するPEDを来すことがなく、PEDに対するプロセス安定性に優れ、また感度、解像度、パターン形状、残膜率等にも優れたポジ型またはネガ型の感放射線性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明によると、前記課題は、第1に、(A) 下記式 (1) または式 (2) で表されるチオスルフォネート化合物、

【0005】

【化1】

【0006】

【化2】

50

(3)

【0007】〔式(1)および式(2)において、XおよびYは相互に同一でも異なってもよく、置換されていてもよい1価の非環式炭化水素基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基またはヘテロ原子を有する1価の他の有機基を示し、式(2)において、Zは $-(C(H)_2)_n-$ （ここで、nは0～6の整数）、 $-(CH_2)_m-C(=O)-$ 、 $-(CH_2)_m-$ （ここで、mは0～2の整数）および $-(CH_2)_m-C(=N_2)-$ 、 $-(CH_2)_m-$ （ここで、mは0～2の整数）の群から選ばれる少なくとも1種の2価の基を示す。〕、並びに(B) (イ) 酸解離性基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂（以下、「酸解離性基含有樹脂」という。）、または(ロ) アルカリ可溶性樹脂およびアルカリ溶解性制御剤を含有することを特徴とするポジ型感放射線性樹脂組成物（以下、「第1発明」という。）、によって達成される。

【0008】本発明によると、前記課題は、第2に、

(A) 前記式(1)または式(2)で表されるチオスルフォネート化合物、(C) アルカリ可溶性樹脂、並びに(D) 酸の存在下でアルカリ可溶性樹脂を架橋する化合物（以下、「架橋剤」という。）を含有することを特徴とするネガ型感放射線性樹脂組成物（以下、「第2発明」という。）、によって達成される。

【0009】以下、本発明を詳細に説明する。これにより、本発明の目的、構成および効果が明確となるであろう。

チオスルフォネート化合物

第1発明および第2発明の感放射線性樹脂組成物は、前記式(1)または式(2)で表される特定のチオスルフォネート化合物を含有することを特徴とする。該チオスルフォネート化合物は、露光により化学変化を生じて、酸を生成する作用を有するものである。以下、前記チオスルフォネート化合物について詳細に説明する。式

(1)において、XおよびYの1価の非環式炭化水素基としては、例えば炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数4～6のアルカジエニル基等を挙げることができ、これらの非環式炭化水素基は適宜の位置に1種以上の置換基を有することもできる。前記1価の非環式炭化水素基のうち、炭素数1～6のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基等を挙げることができ、炭素数2～6のアルケニル基としては、例えば

$CH_2=CH-$ 、 $CH_2=CHCH_2-$ 、 $CH_2=C(CH_3)-$ 、 $CH_2=CHCH_2CH_2-$ 、 $CH_2=C(CH_3)CH_2-$ 、 $CH_3CH=CHCH_2-$ 、 $CH_2=CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $CH_2=C(CH_3)CH_2CH_2-$ 、 $CH_2=CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 等を挙げることができ、炭素数4～6のアルカジエニル基としては、例えば

$CH_2=CHCH=CH-$ 、 $CH_2=CHCH=CHCH_2-$ 、 $CH_2=C(CH_3)CH=CH-$ 、

$CH_2=CHCH_2CH=CH-$ 、 $CH_2=CHCH=CHCH_2CH_2-$ 等を挙げることができる。また、1価の非環式炭化水素に対する前記置換基としては、例えばハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、よう素原子等）、アミノ基、ジアルキルアミノ基、アセトアミノ基、アシル基、アシルオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ニトロ基、シアノ基、アリールスルホニル基等を挙げることができる。前記置換基を有する1価の非環式炭化水素基としては、例えばフロロメチル基、ジフロロメチル基、トリフロロメチル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、1-フロロエチル基、1-フロロプロピル基、1-フロロブチル基、1-クロロエチル基、1-クロロプロピル基、1-クロロブチル基、1-アミノエチル基、2-アミノエチル基、1-ジメチルアミノエチル基、2-ジメチルアミノエチル基、1-アセトアミノエチル基、2-アセトアミノエチル基、アセチルメチル基、1-フェニルチオエチル基、2-フェニルチオエチル基、1-ニトロエチル基、2-ニトロエチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、フェニルスルホニルメチル基、ジ(フェニルスルホニル)メチル基等を挙げることができる。前記1価の非環式炭化水素基および置換された1価の非環式炭化水素基のうち、メチル基、エチル基、トリフロロメチル基、トリクロロメチル基、2-ジメチルアミノエチル基、アセチルメチル基、ジ(フェニルスルホニル)メチル基等が好ましい。

【0010】また、XおよびYのシクロアルキル基としては、例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数3～8のシクロアルキル基を挙げることができ、これらのシクロアルキル基は適宜の位置に1種以上の置換基を有することもできる。シクロアルキル基に対する前記置換基としては、例えば1価の非環式炭化水素基に対する前記置換基と同様のものを挙げることができる。前記置換基を有するシクロアルキル基としては、例えば4-メチルシクロヘキシル基、4-フロロシクロヘキシル基、2-クロロシクロヘキシル基、4-クロロシクロヘキシル基、4-プロモシクロヘキシル基、4-ニトロシクロヘキシル基等を挙げることができる。前記シクロアルキル基のうち、シクロヘキシル基、2-クロロシクロヘキシル基、4-クロロシクロヘキシル基等が好ましい。また、XおよびYのアリール基としては、例えばフェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等を挙げることができ、これらのアリール基は適宜の位置に1種以上の置換基を有することもできる。アリール基に対する前記置換基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基等の炭素数1～6のアルキル基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、よう素原子等のハロゲン原

(4)

5

子；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘキサノイル基、オクタノイル基、ベンゾイル基等の炭素数2～11のアシル基；アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、ヘキサノイルオキシ基、オクタノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等の炭素数2～11のアシルオキシ基；ベンジル基、ジフェニルメチル基、2-フェニルエチル基、3-フェニルプロピル基、2-フェニルプロピル基等の炭素数7～20のアラルキル基；ニトロ基；シアノ基；水酸基；ビニル基；アセトアミノ基；ブトキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。前記置換基を有するアリール基としては、例えば4-メチルフェニル基、4-*t*-ブチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、2, 4, 6-トリイソプロピルフェニル基、4-フロロフェニル基、4-クロロフェニル基、4-ブromoフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-エトキシフェニル基、3, 4-ジメトキシフェニル基、2-ベンゾイルフェニル基、4-アセチルオキシフェニル基、4-ベンジルフェニル基、4-ヒドロキシフェニル基、3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル基、2-ニトロフェニル基、4-ニトロフェニル基、2, 4-ジニトロフェニル基、4-アセトアミノフェニル基等を挙げることができる。前記アリール基のうち、フェニル基、4-メチルフェニル基、2, 4, 6-トリイソプロピルフェニル基、4-*t*-ブチルフェニル基、4-フロロフェニル基、4-クロロフェニル基、4-ブromoフェニル基、4-メトキシフェニル基、2-ニトロフェニル基、4-ニトロフェニル基等が好ましい。

【0011】また、XおよびYのアラルキル基としては、例えばベンジル基、ジフェニルメチル基、3, 5-ジフェニルベンジル基、2-フェニルエチル基、3-フェニルプロピル基、ナフチルメチル基、アントラニルメチル基等の炭素数7～20のアラルキル基を挙げることができ、これらのアラルキル基は適宜の位置に1種以上の置換基を有することもできる。アラルキル基に対する前記置換基としては、例えばアリール基について挙げた前記置換基と同様のものを挙げることができる。前記置換基を有するアラルキル基としては、例えば4-メチルベンジル基、4-ブチルベンジル基、4-フロロベンジル基、4-メトキシベンジル基、4-アセチルオキシベンジル基、2-ニトロベンジル基、4-ニトロベンジル基、2, 4-ジニトロベンジル基、4-シアノベンジル基、4-ヒドロキシベンジル基、4-ビニルベンジル基等を挙げることができる。前記アラルキル基のうち、ベンジル基、アントラニルメチル基、4-フロロベンジル基、4-メトキシベンジル基、2-ニトロベンジル基、4-ニトロベンジル基等が好ましい。

【0012】また、XおよびYのヘテロ原子を有する1価の他の有機基としては、例えばシアノ基、ジメチルア

6

ミノカルボニル基、4-ブromoベンゾイル基、ピリジニル基等を挙げることができる。

【0013】次に、式(2)において、XおよびYとしては、例えば式(1)のXおよびYについて挙げた基と同様のものを挙げることができる。また、Zは $-(CH_2)_n-$ （ここで、nは0～6の整数）、 $-(CH_2)_m-C(=O)-(CH_2)_m-$ （ここで、mは0～2の整数）および $-(CH_2)_m-C(=N_2)-(CH_2)_m-$ （ここで、mは0～2の整数）の群から選ばれる少なくとも1種の2価の基であり、具体的には、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_6-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-CH_2C(=O)CH_2-$ 、 $-(CH_2)_2C(=O)(CH_2)_2-$ 、 $-C(=N_2)-$ 、 $-CH_2C(=N_2)CH_2-$ 、 $-(CH_2)_2C(=N_2)(CH_2)_2-$ 等を挙げることができる。前記2価の基のうち $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_2C(=O)(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_2C(=N_2)(CH_2)_2-$ 等が好ましい。

【0014】式(1)または式(2)で表されるチオスルフォネート化合物におけるX、YおよびZの組合せ[X:Y]または[X:Z:Y]の例をより具体的に示すと、次の通りである。ここで、各置換基の前の数字は、該置換基の位置を表す。式(1)に対応する[X:Y]としては、

[CH₃:CH₃]、[CH₃:CH₃CH₂]、[CH₃CH₂:CH₃]
[CH₃CH₂:CH₃CH₂]、[CH₃CH₂CH₂:CH₃CH₂CH₂]
[CH₃(CH₂)₂CH₂:CH₃(CH₂)₂CH₂]、[CH₃(CH₂)₃CH₂:CH₃(CH₂)₃CH₂]
[CH₃:ClCH₂]、[CH₃CH₂:CH₃CH(Cl)]、[CH₃CH₂CH₂:CH₃CH₂CH(Cl)]、[CF₃:CF₃]
[C₆H₅:CH₃]、[C₆H₅:CH₃CH₂]、[C₆H₅:CF₃]、[C₆H₅:CH₃C(=O)CH₂]、[C₆H₅:
(CH₃)₂NCH₂CH₂]、[4-CH₃-C₆H₄:CH₃]、[4-CH₃-C₆H₄:CH₃CH₂]、[4-CH₃-C₆H₄:CF₃]、[4-CH₃-C₆H₄:CH₃C(=O)CH₂]、[4-CH₃-C₆H₄:
(CH₃)₂NCH₂CH₂]、[4-NO₂-C₆H₄:CH₃CH₂]、[4-F-C₆H₄:CH₃CH₂CH₂]、[4-CH₃-C₆H₄:BrC₆H₄C(=O)CH₂]、[C₆H₅:
(C₆H₅-SO₂)₂CH]、

【0015】[シクロヘキシル:シクロヘキシル]、[C₆H₅:シクロヘキシル]、[C₆H₅:2-クロロシクロヘキシル]、[4-CH₃-C₆H₄:シクロヘキシル]、[4-CH₃-C₆H₄:2-クロロシクロヘキシル]

【0016】[C₆H₅:C₆H₅]、[C₆H₅:4-CH₃-C₆H₄]、[C₆H₅:4-Br-C₆H₄]、[C₆H₅:2-NO₂-C₆H₄]、[C₆H₅:4-NO₂-C₆H₄]、[C₆H₅:
(NO₂)₂C₆H₃]、[C₆H₅:4-CH₃O-C₆H₄]、[4-CH₃-C₆H₄:C₆H₅]、[4-CH₃-C₆H₄:4-CH₃-C₆H₄]、[4-CH₃-C₆H₄:2-F-C₆H₄]、[4-CH₃-C₆H₄:4-F-C₆H₄]、[4-CH₃-C₆H₄:4-Br-C₆H₄]、[4-F-C₆H₄:C₆H₅]、[4-CH₃O-C₆H₄:4-CH₃O-C₆H₄]、[4-NO₂-C₆H₄:4-NO₂-C₆H₄]、[4-F-C₆H₄:4-F-C₆H₄]、[4-Cl-C₆H₄:4-Cl-C₆H₄]、[(CH₃)₃C₆H₂:
(CH₃)₃C₆H₂]、[(iso-C₃H₇)₃C₆H₂:
(iso-C₃H₇)₃C₆H₂]、[(NO₂)₂C₆H₃:
(NO₂)₂C₆H₃]

(5)

7

3],

[0 0 1 7] [C₆H₅ : C₆H₅CH₂], [4-CH₃-C₆H₄ : C₆H₅CH₂], [C₆H₅ : C₆H₅CH₂CH₂], [C₆H₅ : NO₂C₆H₄CH₂], [4-CH₃-C₆H₄ : C₆H₅CH₂CH₂], [4-CH₃-C₆H₄ : 4-F-C₆H₄CH₂], [4-CH₃-C₆H₄ : NO₂C₆H₄CH₂], [C₆H₅ : CN], [4-CH₃-C₆H₄ : CN], [4-CH₃-C₆H₄ : (CH₃)₂NC(=O)]等を挙げることができる。

[0 0 1 8] 式 (2) に対応する [X : Z : Y] としては、

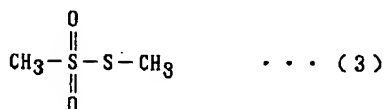
[CH₃ : CH₂CH₂ : CH₃], [CH₃CH₂ : CH₂CH₂ : CH₃CH₂], [CF₃ : CH₂CH₂ : CF₃], [シクロヘキシル : CH₂CH₂ : シクロヘキシル], [2-クロロシクロヘキシル : CH₂CH₂ : 2-クロロシクロヘキシル], [C₆H₅ : CH₂CH₂ : C₆H₅], [4-CH₃-C₆H₄ : CH₂CH₂ : 4-CH₃-C₆H₄], [4-F-C₆H₄ : CH₂CH₂ : 4-F-C₆H₄], [4-NO₂-C₆H₄ : CH₂CH₂ : 4-NO₂-C₆H₄], [C₆H₅CH₂ : CH₂CH₂ : C₆H₅CH₂], [CH₃ : CH₂CH₂CH₂ : CH₃], [CF₃ : CH₂CH₂CH₂ : CF₃], [シクロヘキシル : CH₂CH₂CH₂ : シクロヘキシル], [2-クロロシクロヘキシル : CH₂CH₂CH₂ : 2-クロロシクロヘキシル], [C₆H₅ : CH₂CH₂CH₂ : C₆H₅], [4-CH₃-C₆H₄ : CH₂CH₂CH₂ : 4-CH₃-C₆H₄], [4-F-C₆H₄ : CH₂CH₂CH₂ : 4-F-C₆H₄], [4-NO₂-C₆H₄ : CH₂CH₂CH₂ : 4-NO₂-C₆H₄], [C₆H₅CH₂ : CH₂CH₂CH₂ : C₆H₅CH₂],

[0 0 1 9] [CH₃ : CH₂CH₂C(=O)CH₂CH₂ : CH₃], [CF₃ : CH₂CH₂C(=O)CH₂CH₂ : CF₃], [2-クロロシクロヘキシル : CH₂CH₂C(=O)CH₂CH₂ : 2-クロロシクロヘキシル], [シクロヘキシル : CH₂CH₂C(=O)CH₂CH₂ : シクロヘキシル], [C₆H₅ : CH₂CH₂C(=O)CH₂CH₂ : C₆H₅], [4-F-C₆H₄ : CH₂CH₂C(=O)CH₂CH₂ : 4-F-C₆H₄], [4-NO₂-C₆H₄ : CH₂CH₂C(=O)CH₂CH₂ : 4-NO₂-C₆H₄], [C₆H₅CH₂ : CH₂CH₂C(=O)CH₂CH₂ : C₆H₅CH₂], [CH₃ : CH₂CH₂C(=N₂)CH₂CH₂ : CH₃], [CH₃CH₂ : CH₂CH₂C(=N₂)CH₂CH₂ : CH₃CH₂], [CF₃ : CH₂CH₂C(=N₂)CH₂CH₂ : CF₃], [シクロヘキシル : CH₂CH₂C(=N₂)CH₂CH₂ : シクロヘキシル], [2-クロロシクロヘキシル : CH₂CH₂C(=N₂)CH₂CH₂ : 2-クロロシクロヘキシル], [C₆H₅ : CH₂CH₂C(=N₂)CH₂CH₂ : C₆H₅], [4-F-C₆H₄ : CH₂CH₂C(=N₂)CH₂CH₂ : 4-F-C₆H₄], [4-NO₂-C₆H₄ : CH₂CH₂C(=N₂)CH₂CH₂ : 4-NO₂-C₆H₄], [C₆H₅CH₂ : CH₂CH₂C(=N₂)CH₂CH₂ : C₆H₅CH₂]等を挙げることができる。

[0 0 2 0] これらのチオスルフォネート化合物のうち、好ましい化合物は、下記式 (3) ~ 式 (27) で表される化合物である。

[0 0 2 1]

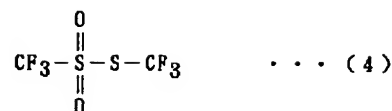
[化 3]



8

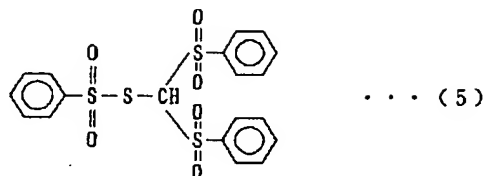
[0 0 2 2]

[化 4]



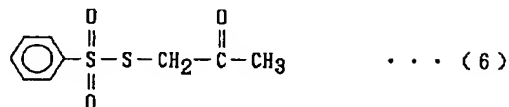
[0 0 2 3]

[化 5]



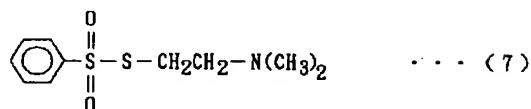
[0 0 2 4]

[化 6]



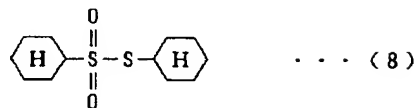
[0 0 2 5]

[化 7]



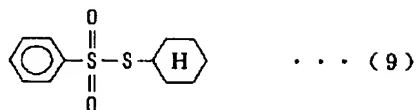
[0 0 2 6]

[化 8]



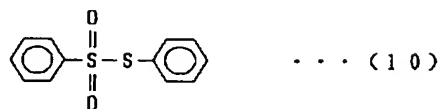
[0 0 2 7]

[化 9]



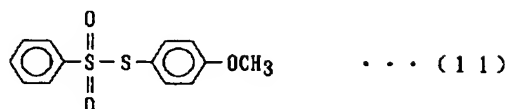
[0 0 2 8]

[化 1 0]



[0 0 2 9]

[化 1 1]

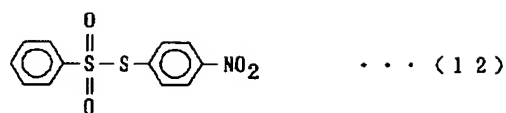


(6)

9

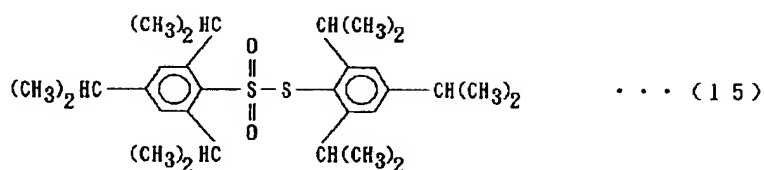
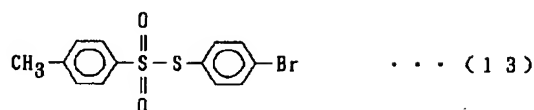
【0030】

【化12】



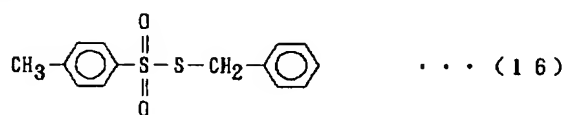
【0031】

【化13】



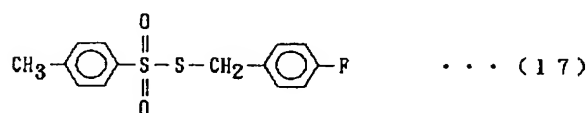
【0034】

【化16】



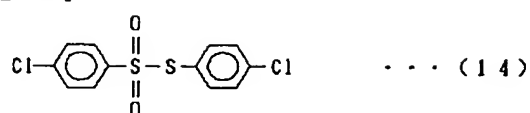
【0035】

【化17】



【0032】

【化14】



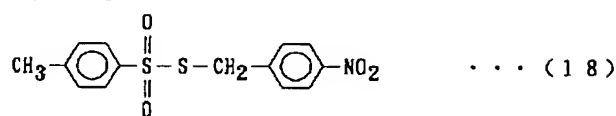
【0033】

【化15】

20

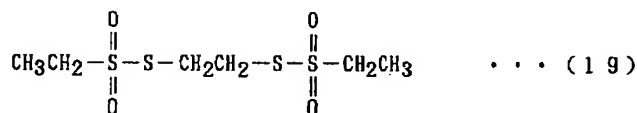
【0036】

【化18】



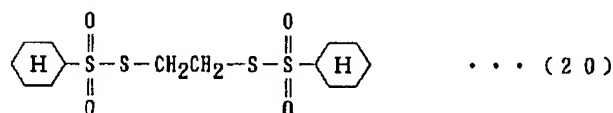
【0037】

【化19】

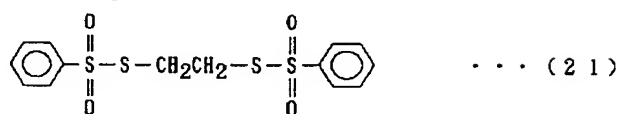


【0038】

【化20】



* 【化21】

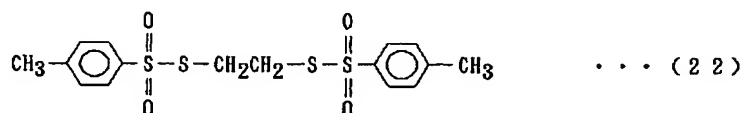


【0039】

40

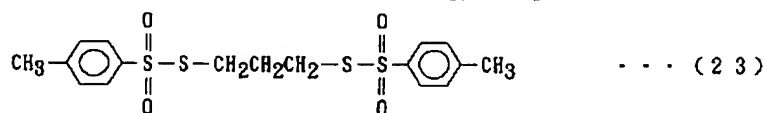
【0040】

* 【化22】



【0041】

【化23】



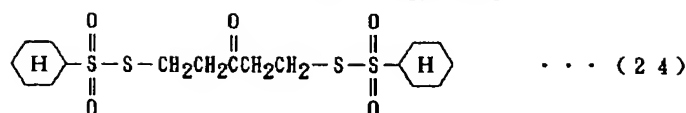
(7)

11

12

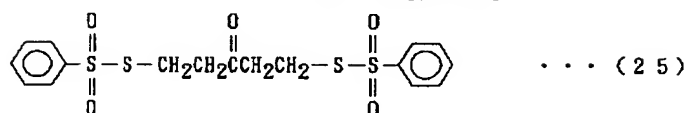
【0042】

* * 【化24】



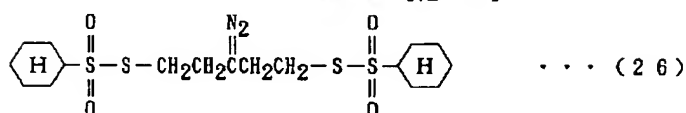
【0043】

※ ※ 【化25】



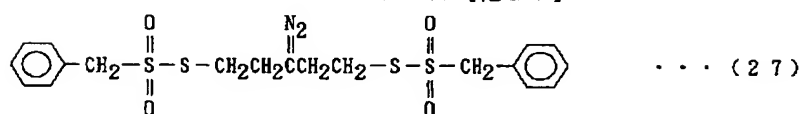
【0044】

★ ★ 【化26】



【0045】

☆ ☆ 【化27】



【0046】前記チオスルフォネート化合物のうち、特に好ましい化合物は、式(3)、式(8)、式(9)、式(10)、式(11)、式(12)、式(16)、式(17)、式(18)、式(20)、式(21)、式(22)、式(23)等である。第1発明および第2発明において、前記チオスルフォネート化合物は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0047】酸解離性基含有樹脂

第1発明(成分(B)(イ))において使用される酸解離性基含有樹脂とは、フェノール性水酸基、カルボキシル基等の1種以上の酸性官能基を含有する樹脂、例えば後述する式(28)～(31)で表される繰返し単位を有するアルカリ可溶性樹脂中の酸性官能基の水素原子を、酸の存在下で解離することができる1種以上の酸解離性基で置換した、それ自体としてはアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂である。ここで言う「アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性」とは、酸解離性基含有樹脂を含有する感光線性樹脂組成物を用いて形成されるレジスト膜からレジストパターンを形成する際に採用されるアルカリ現像条件下で、当該レジスト膜の代わりに酸解離性基含有樹脂のみを用いた膜を現像した場合に、当該膜の初期膜厚の50%以上が現像後に残存する性質を意味する。前記酸解離性基としては、例えば置換メチル基、1-置換エチル基、1-分岐アルキル基、シリル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、環式酸解離性基等を挙げることができる。前記置換メチル基としては、例えばメトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、メトキシエトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、フェナシル基、プロモフェナシ

ル基、メトキシフェナシル基、メチルチオフェナシル基、 α -メチルフェナシル基、シクロプロピルメチル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、プロモベンジル基、ニトロベンジル基、メトキシベンジル基、メチルチオベンジル基、エトキシベンジル基、エチルチオベンジル基、ピペロニル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、 n -プロポキシカルボニルメチル基、イソプロポキシカルボニルメチル基、 n -ブトキシカルボニルメチル基、 t -ブトキシカルボニルメチル基等を挙げることができる。前記1-置換エチル基としては、例えば1-メトキシエチル基、1-メチルチオエチル基、1,1-ジメトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-エチルチオエチル基、1,1-ジエトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、1-フェニルチオエチル基、1,1-ジフェノキシエチル基、1-ベンジルオキシエチル基、1-ベンジルチオエチル基、1-シクロプロピルエチル基、1-フェニルエチル基、1,1-ジフェニルエチル基、1-メトキシカルボニルエチル基、1-エトキシカルボニルエチル基、1- n -プロポキシカルボニルエチル基、1-イソプロポキシカルボニルエチル基、1- n -ブトキシカルボニルエチル基、1- t -ブトキシカルボニルエチル基等を挙げることができる。前記1-分岐アルキル基としては、例えばイソプロピル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基、1,1-ジメチルプロピル基、1-メチルブチル基、1,1-ジメチルブチル基等を挙げることができる。前記シリル基としては、例えばトリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、イソプロピルジメチルシリル基、メチルジイソプロピルシリル基、トリイソプ

(8)

13

ロビルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基、メチルジ-*t*-ブチルシリル基、トリ-*t*-ブチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基等を挙げることができる。前記ゲルミル基としては、例えばトリメチルゲルミル基、エチルジメチルゲルミル基、メチルジエチルゲルミル基、トリエチルゲルミル基、イソプロピルジメチルゲルミル基、メチルジイソプロピルゲルミル基、トリイソプロピルゲルミル基、*t*-ブチルジメチルゲルミル基、メチルジ-*t*-ブチルゲルミル基、トリ-*t*-ブチルゲルミル基、フェニルジメチルゲルミル基、メチルジフェニルゲルミル基、トリフェニルゲルミル基等を挙げることができる。前記アルコキシカルボニル基としては、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基等を挙げることができる。前記アシル基としては、例えばアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ピバロイル基、イソバレリル基、ラウロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、ピペロイル基、スベロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、カンホロイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基、*p*-トルエンスルホニル基、メシル基等を挙げることができる。前記環式酸解離性基としては、例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、4-メトキシシクロヘキシル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、3-プロモテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロチオピラニル基、3-テトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキシド基等を挙げることができる。これらの酸解離性基のうち、*t*-ブチル基、ベンジル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、トリメチルシリル基、*t*-ブトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニルメチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基等が好ましい。

【0048】酸解離性基含有樹脂中における酸解離性基の導入率（酸解離性基含有樹脂中の酸性官能基と酸解離性基との合計数に対する酸解離性基の数の割合）は、酸解離性基や該基が導入されるアルカリ可溶性樹脂の種類により一概には規定できないが、好ましくは10～10

14

0%、さらに好ましくは15～100%である。また、酸解離性基含有樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算重量分子量（以下、「Mw」という。）は、好ましくは1,000～150,000、さらに好ましくは3,000～100,000である。酸解離性基含有樹脂は、例えば予め製造したアルカリ可溶性樹脂に1種以上の酸解離性基を導入することによって製造することができ、また、酸解離性基を有する1種以上の単量体の（共）重合、酸解離性基を有する1種以上の重縮合成分の（共）重縮合等によって製造することができる。第1発明における酸解離性基含有樹脂としては、特にポリ（ヒドロキシスチレン）中の水酸基の水素原子の一部を前記酸解離性基で置換した樹脂、ヒドロキシスチレンおよび／またはヒドロキシ- α -メチルスチレンと（メタ）アクリル酸との共重合体中の水酸基の水素原子および／またはヒドロキシカルボニル基の水素原子の一部あるいは全部を前記酸解離性基で置換した樹脂等が好ましい。酸解離性基含有樹脂は、またアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性を制御する性質を有し、酸の存在下で分解されて、該アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性を制御する効果を低下もしくは消失するか、または該アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性を促進する作用を有するものであり、第1発明の成分（B）（ロ）におけるアルカリ溶解性制御剤の範疇に入るものである。第1発明において、酸解離性基含有樹脂は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0049】アルカリ可溶性樹脂

第1発明（成分（B）（ロ））および第2発明（成分（C））において使用されるアルカリ可溶性樹脂は、アルカリ現像液と親和性を示す官能基、例えばフェノール性水酸基、カルボキシル基等の酸性官能基を1種以上有する、アルカリ現像液に可溶な樹脂である。アルカリ可溶性樹脂としては、例えば下記式（28）～（30）で表される繰返し単位を1種以上有する付加重合系樹脂、下記式（31）で表される繰返し単位を1種以上有する重縮合系樹脂等を挙げることができる。

【0050】

【化28】

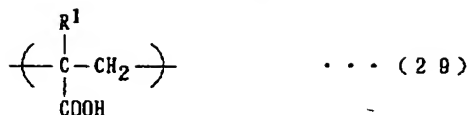


【0051】式（28）において、 R^1 は水素原子またはメチル基を示し、 R^2 は水酸基、カルボキシル基、 $-\text{R}^3\text{COOH}$ 基、 $-\text{OR}^3\text{COOH}$ 基または $-\text{OCOR}^3\text{COOH}$ 基（但し、 R^3 は $-(\text{CH})_g-$ を示し、 g は1～4の整数である。）を示す。）

【0052】

【化29】

15



【0053】〔式(29)において、 R^1 は水素原子またはメチル基を示す。〕

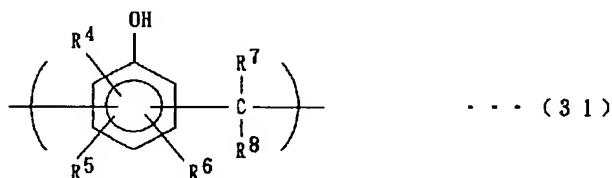
【0054】

〔化30〕



【0055】

〔化31〕



【0056】〔式(31)において、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は相互に同一でも異なってもよく、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示す。〕

アルカリ可溶性樹脂が付加重合系樹脂の場合、前記式

(28)～(30)で表される繰返し単位のみから構成されていてもよいが、生成した樹脂がアルカリ現像液に可溶である限りでは、他の繰返し単位をさらに有することもできる。このような他の繰返し単位としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、無水マレイン酸、

(メタ)アクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、メサコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル、(メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド、ビニルアニリン、ビニルピリジン、ビニル- ϵ -カプロラクタム、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール等の重合性二重結合を有する単量体の重合性二重結合部分が開裂した単位を挙げることができる。前記付加重合系樹脂は、例えば式(28)～(30)で表される繰返し単位に対応する単量体の1種以上を、場合により前記他の繰返し単位に対応する単量体とともに、(共)重合することにより製造することができる。これらの(共)重合は、単量体、反応媒質の種類等に応じて、ラジカル重合開始剤、アニオン重合触媒、配位アニオン重合触媒、カチオン重合触媒等の重合開始剤あるいは重合触媒を適宜に選定し、塊状重合、溶液重合、沈澱重合、乳化重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合等の適宜の重合方法により実施することができる。また、アルカリ可溶性樹脂が重縮合系樹脂の場合、前記式(31)で表される繰返し単位のみから構成されていてもよいが、生成した樹脂

(9)

16

がアルカリ現像液に可溶である限りでは、他の繰返し単位をさらに有することもできる。このような重縮合系樹脂は、式(31)で表される繰返し単位に対応する1種以上のフェノール類と、1種以上のアルデヒド類とを、場合により他の繰返し単位を形成しうる重縮合成分とともに、酸性触媒の存在下、水媒質中または水と親水性溶媒との混合媒質中で(共)重縮合することによって製造することができる。ここで、前記フェノール類としては、例えば o -クレゾール、 p -クレゾール、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール等を、また前記アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、トリオキサン、パラホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド等を、それぞれ挙げることができる。アルカリ可溶性樹脂中の式(28)～(31)で表される繰返し単位の含有率は、場合により含有される前記他の繰返し単位の種類

により一概に規定できないが、好ましくは10～100モル%、さらに好ましくは20～100モル%である。アルカリ可溶性樹脂のMwは、感放射線性樹脂組成物の所望の特性に応じて変わるが、好ましくは1,000～1,500,000、さらに好ましくは3,000～100,000である。アルカリ可溶性樹脂は、式(28)、(31)等で表されるような炭素-炭素不飽和結合を含有する繰返し単位を有する場合、水素添加物として用いることもできる。この場合の水素添加率は、式(28)、(31)等で表される繰返し単位中に含まれる炭素-炭素不飽和結合の、通常、70%以下、好ましくは50%以下、さらに好ましくは40%以下である。水素添加率が70%を超えると、アルカリ可溶性樹脂のアルカリ現像液による現像特性が低下するおそれがある。第1発明および第2発明におけるアルカリ可溶性樹脂としては、特にポリ(ヒドロキシスチレン)、ヒドロキシスチレンとヒドロキシー α -メチルスチレンとの共重合体、ヒドロキシスチレンとスチレンとの共重合体等を主成分とする樹脂が好ましい。第1発明および第2発明において、アルカリ可溶性樹脂は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0057】アルカリ溶解性制御剤

次に、第1発明の成分(B)(ロ)において使用されるアルカリ溶解性制御剤としては、例えばフェノール性水酸基、カルボキシル基等の酸性官能基に酸の存在下で解離しうる1種以上の置換基(以下、「酸解離性置換基」という。)を導入した化合物を挙げることができる。このような酸解離性置換基としては、例えば前記酸解離性基含有樹脂の項で述べた置換メチル基、1-置換エチル基、シリル基、1-分岐アルキル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、環式酸解離性基等の酸

(10)

17

解離性基と同様のものを挙げる事ができる。アルカリ溶解性制御剤は、低分子化合物でも高分子化合物でもよいが、低分子化合物の具体例としては、下記式(32)～(36)で表される化合物を挙げる事ができる。

【0058】

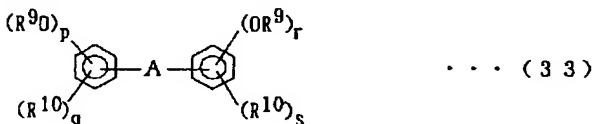
【化32】



【0059】〔式(32)において、 R^9 は置換メチル基、1-置換エチル基、1-分岐アルキル基、シリル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基または環式酸解離性基からなる酸解離性基を示し、複数存在する R^9 は相互に同一でも異なってもよく、 R^{10} は炭素数1～4のアルキル基、フェニル基またはナフチル基を示し、複数存在する R^{10} は相互に同一でも異なってもよく、 p は1以上の整数、 q は0以上の整数で、 $p+q \leq 6$ である。〕

【0060】

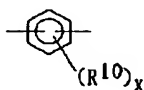
【化33】



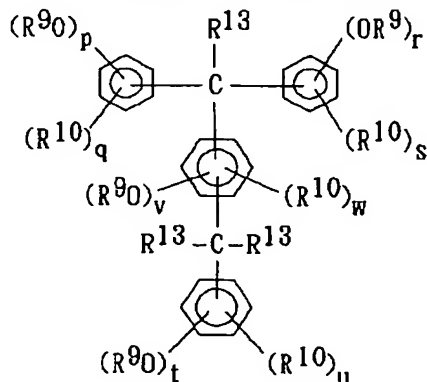
【0061】〔式(33)において、 R^9 および R^{10} は式(32)と同義であり、 A は単結合、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(R^{11})(R^{12})-$ または

【0062】

【化34】



【0063】(但し、 R^{10} は上記に同じであり、 x は0～4の整数である。)を示し、 R^{11} および R^{12} は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～11のアシル基、フェニル基また*



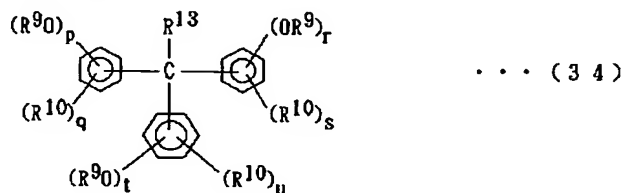
【0069】〔式(36)において、 R^9 および R^{10} は式(32)と同義であり、 R^{13} は式(34)と同義であ

18

*はナフチル基を示し、 p 、 q 、 r および s はそれぞれ0以上の整数で、 $p+q \leq 5$ 、 $r+s \leq 5$ 、 $p+r \geq 1$ である。〕

【0064】

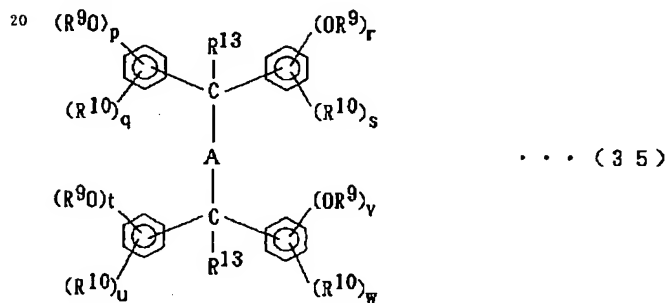
【化35】



【0065】〔式(34)において、 R^9 および R^{10} は式(32)と同義であり、 R^{13} は水素原子、炭素数1～4のアルキル基またはフェニル基を示し、 p 、 q 、 r 、 s 、 t および u はそれぞれ0以上の整数で、 $p+q \leq 5$ 、 $r+s \leq 5$ 、 $t+u \leq 5$ 、 $p+r+t \geq 1$ である。〕

【0066】

【化36】



【0067】〔式(35)において、 R^9 および R^{10} は式(32)と同義であり、 A は式(33)と同義であり、 R^{13} は式(34)と同義であり、複数存在する R^{13} は相互に同一でも異なってもよく、 p 、 q 、 r 、 s 、 t 、 u 、 v および w はそれぞれ0以上の整数で、 $p+q \leq 5$ 、 $r+s \leq 5$ 、 $t+u \leq 5$ 、 $v+w \leq 5$ 、 $p+r+t+v \geq 1$ である。〕

【0068】

【化37】

り、複数存在する R^{13} は相互に同一でも異なってもよく、 p 、 q 、 r 、 s 、 t 、 u 、 v および w はそれぞれ0

(11)

19

以上の整数で、 $p+q \leq 5$ 、 $r+s \leq 5$ 、 $t+u \leq 5$ 、 $v+w \leq 4$ 、 $p+r+t+v \geq 1$ である。）

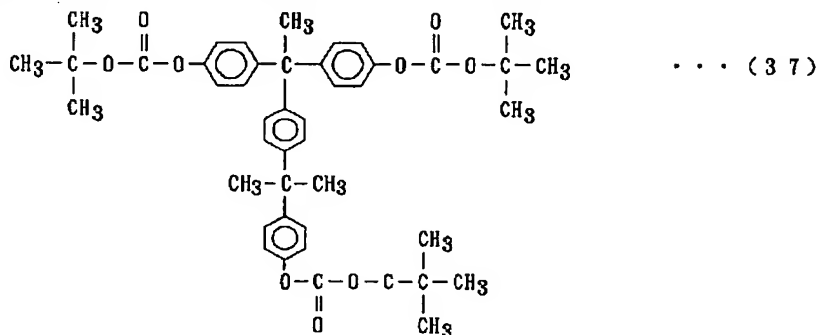
また、高分子のアルカリ溶解性制御剤としては、前述した酸解離性基含有樹脂を使用することができる。第1発*

20

* 明におけるアルカリ溶解性制御剤としては、特に下記式(37)や式(38)で表される化合物が好ましい。

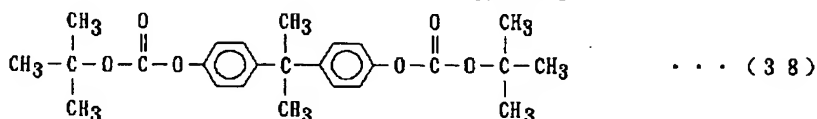
【0070】

【化38】



【0071】

※ ※ 【化39】



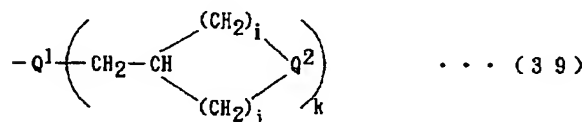
【0072】第1発明において、アルカリ溶解性制御剤は、低分子化合物、高分子化合物（即ち、酸解離性基含有樹脂）それぞれについて、単独でまたは2種以上を混合して使用することができ、また、低分子化合物と高分子化合物とを併用することもできる。

【0073】架橋剤

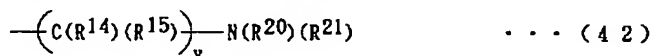
第2発明において使用される(D)架橋剤は、酸、例えば露光により生じた酸の存在下で、アルカリ可溶性樹脂を架橋する化合物である。このような架橋剤としては、例えばアルカリ可溶性樹脂との架橋反応性を有する1種以上の置換基（以下、「架橋性置換基」という。）を有する化合物を挙げることができる。前記架橋性置換基としては、例えば下記式(39)～(43)で表される基を挙げることができる。

【0074】

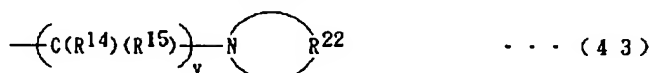
【化40】



【0075】〔式(39)において、 k は1または2であり、 Q^1 は、 $k=1$ のとき、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{COO}^{\star}$ 40



【0081】〔式(42)において、 R^{14} および R^{15} は式(40)と同義であり、 R^{20} および R^{21} は相互に同一でも異なってもよく、炭素数1～5のアルキロール基を☆ 50

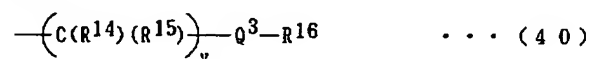


【0083】〔式(43)において、 R^{14} および R^{15} は 50 式(40)と同義であり、 R^{22} は酸素原子、硫黄原子ま

20 ☆- もしくは $-\text{NH}-$ を示すか、または $k=2$ のとき、3価の窒素原子を示し、 Q^2 は $-\text{O}-$ または $-\text{S}-$ を示し、 i は0～3の整数、 j は1～3の整数で、 $i+j=1\sim4$ である。]

【0076】

【化41】



【0077】〔式(40)において、 Q^3 は $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ または $-\text{CO}-$ を示し、 R^{14} および R^{15} は相互に同一でも異なってもよく、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示し、 R^{16} は炭素数1～5のアルキル基、炭素数6～12のアリール基または炭素数7～14のアラルキル基を示し、 y は1以上の整数である。]

【0078】

【化42】



【0079】〔式(41)において、 R^{17} 、 R^{18} および R^{19} は相互に同一でも異なってもよく、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示す。]

【0080】

【化43】

☆示し、 y は1以上の整数である。]

【0082】

【化44】

(12)

21

たは窒素原子のいずれかのヘテロ原子を有し、3～8員環を形成する2価の有機基を示し、 y は1以上の整数である。）

このような架橋性置換基の具体例としては、グリシジルエーテル基、グリシジリエステル基、グリシジリアミノ基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ジメチルアミノメチル基、ジエチルアミノメチル基、ジメチロールアミノメチル基、ジエチロールアミノメチル基、モルホリノメチル基、アセトキシメチル基、ベンゾイロキシメチル基、ホルミル基、アセチル基、ビニル基、イソプロペニル基等を挙げることができる。前記架橋性置換基を有する化合物としては、例えばビスフェノールA系エポキシ化合物、ビスフェノールF系エポキシ化合物、ビスフェノールS系エポキシ化合物、ノボラック樹脂系エポキシ化合物、レゾール樹脂系エポキシ化合物、ポリ（ヒドロキシルスチレン）系エポキシ化合物、メチロール基含有メラミン化合物、メチロール基含有ベンゾグアナミン化合物、メチロール基含有尿素化合物、メチロール基含有フェノール化合物、アルコキシアルキル基含有メラミン化合物、アルコキシアルキル基含有ベンゾグアナミン化合物、アルコキシアルキル基含有尿素化合物、アルコキシアルキル基含有フェノール化合物、カルボキシメチル基含有メラミン樹脂、カルボキシメチル基含有ベンゾグアナミン樹脂、カルボキシメチル基含有尿素樹脂、カルボキシメチル基含有フェノール樹脂、カルボキシメチル基含有メラミン化合物、カルボキシメチル基含有ベンゾグアナミン化合物、カルボキシメチル基含有尿素化合物、カルボキシメチル基含有フェノール化合物等を挙げることができる。これらの架橋性置換基を有する化合物のうち、メチロール基含有フェノール化合物、メトキシメチル基含有メラミン化合物、メトキシメチル基含有フェノール化合物、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物、メトキシメチル基含有ウレア化合物およびアセトキシメチル基含有フェノール化合物が好ましく、さらに好ましくはメトキシメチル基含有メラミン化合物（例えばヘキサメトキシメチルメラミン等）、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物、メトキシメチル基含有ウレア化合物等である。メトキシメチル基含有メラミン化合物は、CYMEL 300、CYMEL 301、CYMEL 303、CYMEL 305（三井サイアナミッド製）等の商品名で、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物はCYMEL 1174（三井サイアナミッド製）等の商品名で、メトキシメチル基含有ウレア化合物は、MX290（三和ケミカル製）等の商品名で市販されている。架橋剤としては、さらに、アルカリ可溶性樹脂中の酸性官能基に前記架橋性置換基を導入し、架橋剤としての性質を付与した化合物も好適に使用することができる。その場合の架橋性官能基の導入率は、架橋性官能基や該基が導入されるアルカリ可溶性樹脂の種類により一概には規定でき

22

ないが、アルカリ可溶性樹脂中の全酸性官能基に対して、通常、5～60モル%、好ましくは10～50モル%、さらに好ましくは15～40モル%である。架橋性官能基の導入率が5モル%未満では、残膜率の低下、パターンの蛇行や膨潤等を来しやすくなる傾向があり、また60モル%を超えると、現像性が悪化する傾向がある。第2発明における架橋剤としては、特にメトキシメチル基含有化合物、例えばテトラメトキシメチルウレア、テトラメトキシメチルグリコールウリル等が好ましい。第2発明において、架橋剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0084】第1発明のポジ型感放射線性樹脂組成物および第2発明のネガ型感放射線性樹脂組成物を構成する各成分の配合割合は、レジストの所望の特性に応じて変わるが、好ましい配合割合は、以下のとおりである。先ず、第1発明のポジ型感放射線性樹脂組成物において、チオスルフォネート化合物の配合量は、酸解離性基含有樹脂またはアルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常、0.001～70重量部、好ましくは0.01～50重量部、特に好ましくは0.1～20重量部である。チオスルフォネート化合物の配合量が0.001重量部未満では、露光からPEBまでの時間が変化したときの線幅の変動抑制効果やパターン形状の歪み抑制効果が低下する傾向があり、また70重量部を超えると、レジストの塗布性やパターン形状の劣化を来しやすくなる傾向がある。また、アルカリ溶解性制御剤の配合量は、アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常、5～150重量部、好ましくは5～100重量部、特に好ましくは5～50重量部である。アルカリ溶解性制御剤の配合量が5重量部未満では、残膜率の低下、パターンの膨潤等を来しやすくなる傾向があり、また150重量部を超えると、膜面荒れや膜強度の低下を来しやすくなる傾向がある。第1発明における各成分の配合割合をより具体的に示すと、好ましくは、〔1-1〕チオスルフォネート化合物0.001～70重量部、および酸解離性基含有樹脂100重量部、または〔1-2〕チオスルフォネート化合物0.001～70重量部、アルカリ可溶性樹脂100重量部およびアルカリ溶解性制御剤5～150重量部であり、さらに好ましくは、〔1-3〕チオスルフォネート化合物0.01～50重量部、および酸解離性基含有樹脂100重量部、または〔1-4〕チオスルフォネート化合物0.01～50重量部、アルカリ可溶性樹脂100重量部およびアルカリ溶解性制御剤5～100重量部であり、特に好ましくは、〔1-5〕チオスルフォネート化合物0.1～20重量部、および酸解離性基含有樹脂100重量部、または〔1-6〕チオスルフォネート化合物0.1～20重量部、アルカリ可溶性樹脂100重量部およびアルカリ溶解性制御剤5～50重量部である。

【0085】次に、第2発明のネガ型感放射線性樹脂組

(13)

23

成物において、チオスルフォネート化合物の配合量は、アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常、0.001～70重量部、好ましくは0.01～50重量部、特に好ましくは0.1～20重量部である。チオスルフォネート化合物の配合量が0.001重量部未満では、露光からPEBまでの時間が変化したときの線幅の変動抑制効果やパターン形状の歪み抑制効果が低下する傾向があり、また70重量部を超えると、レジストの塗布性やパターン形状の劣化を来しやすくなる傾向がある。また、架橋剤の配合量は、アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常、5～95重量部、好ましくは15～85重量部、特に好ましくは20～75重量部である。架橋剤の配合量が5重量部未満では、残膜率の低下、パターンの蛇行や膨潤等を来しやすくなる傾向があり、また95重量部を超えると、現像性が低下する傾向がある。第2発明における各成分の配合割合をより具体的に示すと、好ましくは、〔2-1〕チオスルフォネート化合物0.001～70重量部、アルカリ可溶性樹脂100重量部および架橋剤5～95重量部であり、さらに好ましくは、〔2-2〕チオスルフォネート化合物0.01～50重量部、アルカリ可溶性樹脂100重量部および架橋剤15～85重量部であり、特に好ましくは、〔2-3〕チオスルフォネート化合物0.1～20重量部、アルカリ可溶性樹脂100重量部および架橋剤20～75重量部である。

【0086】第1発明のポジ型感放射線性樹脂組成物および第2発明のネガ型感放射線性樹脂組成物には、必要に応じて、前記チオスルフォネート化合物以外の感放射線性酸発生剤（以下、「酸発生剤」という。）、酸拡散制御剤、界面活性剤、増感剤等の各種添加剤を配合することができる。また、特に前記チオスルフォネート化合物および酸解離性基含有樹脂を含有する第1発明のポジ型感放射線性樹脂組成物に対して、さらにアルカリ可溶性樹脂および／またはアルカリ溶解性制御剤を配合することができる。前記酸発生剤としては、例えば①オニウム塩化合物、②ハロゲン含有化合物、③スルホン化合物、④スルホン酸エステル化合物、⑤キノンジアジド化合物、⑥スルホンイミド化合物、⑦ジアゾメタン化合物等を挙げることができる。これらの酸発生剤の例を、以下に示す。

①オニウム塩化合物

オニウム塩化合物としては、例えばヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩等を挙げることができる。オニウム塩化合物の具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼン

24

スルホネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、（ヒドロキシフェニル）ベンジルメチルスルホニウムトルエンスルホネート等を挙げることができる。

②ハロゲン含有化合物

ハロゲン含有化合物としては、例えばハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有複素環式化合物等を挙げることができる。ハロゲン含有化合物の具体例としては、フェニルビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、メトキシフェニルビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、ナフチルビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン等の（ポリ）トリクロロメチル-s-トリアジン誘導体や、1,1-ビス（4-クロロフェニル）-2,2,2-トリクロロエタン等を挙げることができる。

③スルホン化合物

スルホン化合物としては、例えばβ-ケトスルホン、β-スルホニルスルホン、これらのα-ジアゾ化合物等を挙げることができる。スルホン化合物の具体例としては、フェナシルフェニルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス（フェニルスルホニル）メタン、4-トリリスフェナシルスルホン等を挙げることができる。

④スルホン酸エステル化合物

スルホン酸エステル化合物としては、例えばアルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。スルホン酸エステル化合物の具体例としては、ベンゾイントシレート、ピロガロールトリストリフレート、ピロガロールメタンスルホン酸トリエステル、ニトロベンジル-9,10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート等を挙げることができ、特にピロガロールメタンスルホン酸トリエステルが好ましい。

【0087】⑤キノンジアジド化合物

キノンジアジド化合物としては、例えばポリヒドロキシ化合物の1,2-キノンジアジドスルホン酸エステル化合物、ジアゾベンゾキノニン化合物、ジアゾナフトキノニン化合物等を挙げることができる。キノンジアジド化合物の例としては、1,2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホニル基、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル基、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル基、1,2-ナフトキノンジアジド-6-スルホニル基等の1,2-キノンジアジドスルホニル基を有する化合物等を挙げることができ、特に1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル基および／または1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル基を有する化合物等が好ましい。このようなキノンジアジド化合物の具体例としては、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン等の（ポリ）ヒドロキシフェニルアリールケトン

50

(14)

25

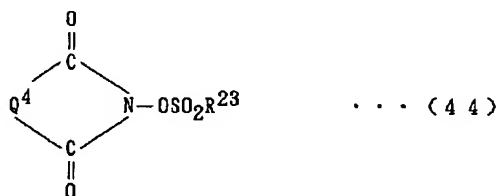
(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のビス[(ポリ)ヒドロキシフェニル]アルカンの1, 2-キノンジアジドスルホン酸エステル類; 4, 4', 4''-トリヒドロキシトリフェニルメタン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-{1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル}フェニル]エタン等の(ポリ)ヒドロキシトリフェニルアルカンの1, 2-キノンジアジドスルホン酸エステル類; 2, 4, 4-トリメチル-2', 4', 7-トリヒドロキシ-2-フェニルフラバン、2, 4, 4-トリメチル-2', 4', 5', 6, 7-ペンタヒドロキシ-2-フェニルフラバン等の(ポリ)ヒドロキシフェニルフラバンの1, 2-キノンジアジドスルホン酸エステル類等を挙げることができる。これらのキノンジアジド化合物のうち、好ましい化合物は、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-{1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル}フェニル]エタンの1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル等である。

⑥スルホンイミド化合物

スルホンイミド化合物としては、例えば下記式(44)で表される化合物を挙げることができる。

【0088】

【化45】



【0089】〔式(44)において、Q⁴はアルキレン基、アリーレン基、アルコキシレン基等の2価の基を示し、R²³はアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の1価の基を示す。〕

このようなスルホンイミド化合物の具体例としては、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(カンファニル

26

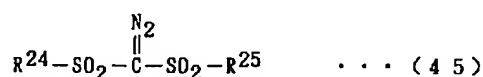
ルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(カンファニルルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(カンファニルルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(カンファニルルスルホニルオキシ)ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(カンファニルルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(カンファニルルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2, 2, 1]ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2, 2, 1]ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ナフチルイミド等を挙げることができる。

⑦ジアゾメタン化合物

ジアゾメタン化合物としては、例えば下記式(45)で表される化合物を挙げることができる。

【0090】

【化46】



【0091】〔式(45)において、R²⁴およびR²⁵は相互に同一でも異なってもよく、アルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の1価の基を示す。〕

このようなジアゾメタン化合物の具体例としては、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス

(15)

27

(シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (フェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (p-トルエンスルホニル) ジアゾメタン、メチルスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1- (1, 1-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (1, 1-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン等を挙げることができる。前記酸発生剤のうち、好ましい化合物は、①オニウム塩化合物、②ハロゲン含有化合物、④スルホン酸エステル化合物、⑥スルホンイミド化合物および⑦ジアゾメタン化合物であり、特に、トリフェニルスルホニウムトリフレート、ピロガロールメタンスルホン酸トリエステル、N- (トリフルオロメチルスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N- (カンファニルスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、2- (4-メトキシ-1-ナフチル) -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -s-トリアジン等が好ましい。本発明において、酸発生剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。本発明における酸発生剤の使用量は、各酸発生剤の種類に応じて適宜選定されるが、酸解離性基含有樹脂またはアルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、好ましくは20重量部以下、特に好ましくは15重量部以下である。酸発生剤の使用量が20重量部を超えると、樹脂組成物を塗布する際に塗布むらが生じたり、現像時にスカム等を発生するおそれがある。

【0092】前記酸拡散制御剤は、露光によって酸発生剤から生成された酸のレジスト被膜中での拡散現象を制御し、未露光領域での好ましくない化学反応を抑制する目的で、樹脂組成物に配合される成分である。かかる酸拡散制御剤を使用することにより、形成されるパターンの形状、特にパターン上層部における底発生、マスク寸法に対する寸法忠実度等をさらに改良することができる。酸拡散制御剤としては、例えば露光後あるいは加熱後においても塩基性を保持しうる窒素化合物を好適に使用することができる。このような窒素化合物の具体例としては、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、アニリン、N-メチルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、1-ナフチルアミン、2-ナフチルアミン、ジフェニルアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ピロリドン、ピペリジン、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、チアベンダゾール、ピリジン、2-メチルピリジ

28

ン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2- (1-エチルプロピル) ピリジン、2-ベンジルピリジン、ニコチン酸アミド、ジベンゾイルチアミン、四酪酸リボフラミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、2, 2-ビス (4-アミノフェニル) プロパン、2- (3-アミノフェニル) -2- (4-アミノフェニル) プロパン、2- (4-アミノフェニル) -2- (3-ヒドロキシフェニル) プロパン、2- (4-アミノフェニル) -2- (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 4-ビス [1- (4-アミノフェニル) -1-メチルエチル] ベンゼン、1, 3-ビス [1- (4-アミノフェニル) -1-メチルエチル] ベンゼン等を挙げることができる。これらの酸拡散制御剤のうち、特にトリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、ベンズイミダゾール、4-フェニルピリジン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、ニコチン酸アミド等が好ましい。前記酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。酸拡散制御剤の配合量は、その種類、チオスルフォネート化合物および/または酸発生剤との組合せ等に応じて変わるが、樹脂組成物中の全樹脂成分100重量部当り、通常、10重量部以下、好ましくは5重量部以下である。酸拡散制御剤の配合量が10重量部を超えると、感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。前記界面活性剤は、感放射線性樹脂組成物の塗布性、ストリーション、現像性等を改良する作用を示す。このような界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系あるいは両性のいずれでも使用することができるが、好ましい界面活性剤はノニオン系界面活性剤である。ノニオン系界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレン高級アルキルエーテル類、ポリオキシエチレン高級アルキルフェニルエーテル類、ポリエチレングリコールの高級脂肪酸ジエステル類等のほか、以下商品名で、KP (信越化学工業製)、ポリフロー (共栄社油脂化学工業製)、エフトップ (トーケムプロダクツ製)、メガファック (大日本インキ化学工業製)、フロラード (住友スリーエム製)、アサヒガード、サーフロン (旭硝子製) 等の各シリーズを挙げることができる。これらの界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。界面活性剤の配合量は、樹脂組成物中の全樹脂成分100重量部当たり、界面活性剤の有効成分として、通常、2重量部以下である。前記増感剤は、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーをチオスルフォネート化合物および/または酸発生剤に伝達し、それにより酸の生成量を増加する作用を示すもので、感放射線性樹脂組成物のみかけの感度を向上させる効果を有する。使用される

(16)

29

増感剤の好ましい例を挙げると、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ナフタレン類、ピアセチル、エオシン、ローズベンガル、ピレン類、アントラセン類、フェノチアジン類等がある。これらの増感剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。増感剤の配合量は、樹脂組成物中の全樹脂成分100重量部当たり、通常50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。また、染料あるいは顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和でき、接着助剤を配合することにより、基板との接着性を改善することができる。さらに、他の添加剤としては、ハレーション防止剤、保存安定剤、消泡剤、形状改良剤等、具体的には4-ヒドロキシ-4'-メチルカルコン等を挙げることができる。

【0093】第1発明のポジ型感放射線性樹脂組成物および第2発明のネガ型感放射線性樹脂組成物は、その使用に際して、固形分濃度が例えば5〜50重量%となるように溶剤に溶解したのち、例えば孔径0.2μm程度のフィルターで濾過することによって、組成物溶液として調製される。前記溶剤としては、例えばエーテル類、エステル類、エーテルエステル類、ケトン類、ケトンエステル類、アミド類、アミドエステル類、ラクタム類、ラクトン類、(ハロゲン化)炭化水素類等を挙げることができ、より具体的には、例えばエチレングリコールモノアルキルエーテル類、ジエチレングリコールジアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールジアルキルエーテル類、酢酸エステル類、ヒドロキシ酢酸エステル類、乳酸エステル類、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、アルコキシ酢酸エステル類、(非)環式ケトン類、アセト酢酸エステル類、ビルビン酸エステル類、プロピオン酸エステル類、N,N-ジアルキルホルムアミド類、N,N-ジアルキルアセトアミド類、N-アルキルピロリドン類、γ-ラクトン類、(ハロゲン化)脂肪族炭化水素類、(ハロゲン化)芳香族炭化水素類等を挙げることができる。前記溶剤の具体例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、イソプロベニルアセテート、イソプロベニルプロピオネート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、

30

3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等を挙げることができる。これらの溶剤のうち、2-ヒドロキシプロピオン酸エステル類、3-アルコキシプロピオン酸エステル類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類等が好ましい。前記溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用される。さらに前記溶剤には、必要に応じて、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カブロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテート等の高沸点溶剤を1種以上添加することもできる。

【0094】第1発明のポジ型感放射線性樹脂組成物および第2発明のネガ型感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、前述のようにして調製された組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の手段によって、例えばシリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成し、所定のマスクパターンを介して該レジスト被膜に露光する。その際に使用することができる放射線は、水銀灯の輝線スペクトル(波長254nm)、KrFエキシマレーザー(波長248nm)、ArFエキシマレーザー(波長193nm)等の遠紫外線が好ましいが、チオスルフォネート化合物および/または酸発生剤の種類により、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線等を使用することもできる。また、放射線量等の露光条件は、樹脂組成物の配合組成、添加剤の種類等に応じて、適宜選定される。露光後、レジストのみかけの感度を向上させるために、PEBを行うことが好ましい。その加熱条件は、第1発明のポジ型感放射線性樹脂組成物および第2発明のネガ型感放射線性樹脂組成物の配合組成、添加剤の種類等により変わるが、通常、30〜200℃、好ましくは50〜150℃である。その後、アルカリ現像液で現像することにより、所定のレジストパターンを形成させる。アルカ

(17)

31

り現像液としては、例えばアルカリ金属水酸化物、アンモニア水、アルキルアミン類、アルカノールアミン類、複素環式アミン類、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類、コリン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物を、通常、1~10重量%、好ましくは2~5重量%の濃度となるように溶解したアルカリ性水溶液が使用される。特に好ましいアルカリ現像液は、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類の水溶液である。前記アルカリ性化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えばメタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、このようにアルカリ性水溶液からなる現像液を使用する場合には、一般に、現像後、水洗する。

【0095】

【実施例】以下実施例および比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。ここで、各レジストの評価は、下記の要領で実施した。

感度

シリコンウエハー上に形成したレジスト被膜に露光量を変えて露光したのち、直ちに露光後ベークを行い、次いでアルカリ現像したのち、水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成したとき、線幅0. 5 μm のライン・アンド・スペースパターン(1L1S)を1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度とした。

解像度

最適露光量で露光したときに解像されるレジストパターンの最小寸法(μm)を解像度とした。

パターン形状

シリコンウエハー上に形成した線幅0. 5 μm の1L1Sの方形断面の下辺の寸法Laと上辺の寸法Lbとを、走査型電子顕微鏡を用いて測定して、 $0. 85 \leq Lb/La \leq 1$

を満足し、かつ基板付近にパターンのえぐれやパターン上層部の底のないものを、パターン形状が“良好”であるとし、これらの条件の少なくとも1つを満たさないものを、パターン形状が“不良”であるとした。

残膜率

最適露光量で露光したときに解像されるレジストパターンの現像前の厚さに対する現像後の厚さの割合(%)を残膜率とした。

PEDに対するプロセス安定性

シリコンウエハー上に形成したレジスト被膜に露光量を変えて露光したのち、直ちに露光後ベークおよびアルカリ現像を行なった場合のレジストパターンと、露光後1時間放置して露光後ベークおよびアルカリ現像を行なっ

32

た場合のレジストパターンについて、レジスト被膜の膜厚方向に完全に解像できたときの各々の最小露光量(E t h)を光学顕微鏡により評価し、露光直後と1時間後とのE t hの差が小さいほど、PEDに対するプロセス安定性が良好であるとした。但し、PEDに対するプロセス安定性の最終評価には、前記パターン形状の評価結果も加味した。

【0096】各実施例および比較例で用いた各成分は、下記の通りである。

10 【I】ポジ型感放射線性樹脂組成物(第1発明)

ーチオスルフォネート化合物ー

実施例に用いたチオスルフォネート化合物は主として市販品(例えばアルドリッチ社製、ペーダー社製)を用いたが、市販されていない化合物は、既知の合成法、例えば大響 茂編「有機硫黄化学(合成編)」(東京化学同人、1982年発行)第5章に記載された方法(所望の置換基を有するスルフォニルハライドとチオールとのアルカリ溶液中における縮合反応、チオスルフォン酸塩とハロゲン化アルキルとの縮合反応、スルフェニルクロリドとスルフィン酸との縮合反応、ジスルフィドとスルフィン酸との縮合反応、チオール化合物の N_2O_4 による酸化反応、あるいはジフルフィドの親電子的酸化反応)等により合成して用いた。各実施例のチオスルフォネート化合物は、下記の通りである。

(A-1) S-フェニルーベンゼンチオスルフォネート[式(10)]

(A-2) S-シクロヘキシルーシクロヘキサチオスルフォネート[式(8)]

30 (A-3) S-ベンジルー4-トルエンチオスルフォネート[式(16)]

(A-4) S-メチルーメタンチオスルフォネート[式(3)]

(A-5) エチレンジチオトシレート[式(22)]

(A-6) トリメチレンジチオトシレート[式(23)]

ー酸解離性基含有樹脂ー

(B-1) ポリ(ヒドロキシスチレン)のフェノール性水酸基の水素原子の26%がt-ブトキシカルボニル基で置換された樹脂(Mw=9, 000)。

40 (B-2) ポリ(ヒドロキシスチレン)のフェノール性水酸基の水素原子の25%がt-ブトキシカルボニルメチル基で置換された樹脂(Mw=20, 000)。

(B-3) ヒドロキシ- α -メチルスチレンとt-ブチルアクリレートとの共重合体(共重合モル比=5:5、Mw=12, 000)。

ーアルカリ可溶性樹脂ー

(B-4) ポリ(p-ヒドロキシスチレン)(Mw=7, 500)。

ーアルカリ溶解性制御剤ー

50 (b-1) 式(37)

(18)

33

【0097】

【化38】

【0098】(b-2) 式(38)

【0099】

【化39】

【0100】-その他の成分-

酸発生剤として、トリフェニルスルフォニウムトリフル
オロメタンスルフォネート(α -1)、N-(トリフルオ
ロメチルスルホニルオキシ)ピシクロ[2. 2. 1]ヘ
プト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド(α -2)ま
たはピロガロールメタンスルホン酸トリエステル(α -
3)を用い、酸拡散制御剤として、トリブチルアミン
(β -1)、ニコチン酸アミド(β -2)またはベンズイミ
ダゾール(β -3)を用い、溶剤として、2-ヒドロキシ
プロピオン酸エチルを用いた。

【0101】(II)ネガ型感放射線性樹脂組成物(第2
発明)

-チオスルフォネート化合物-

〔I〕ポジ型感放射線性樹脂組成物に用いた化合物と同
様のものを用いた。

-アルカリ可溶性樹脂-

(C-1) ポリ(p-ヒドロキシスチレン)(Mw=7, 500)。

(C-2) p-ヒドロキシスチレンとスチレンとの共重
合体(共重合モル比=7:3、Mw=7, 000)を用
いた。

-架橋剤-

(D-1) テトラメトキシメチルウレア(商品名MX2
90、三和ケミカル製)。

(D-2) テトラメトキシメチロールウリル(商品名C 30

34

YMEL1174、三井サイアナミッド製)。

-その他の成分-

酸発生剤として、N-(トリフルオロメチルスルホニル
オキシ)ピシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-
2, 3-ジカルボキシミド(α -2)またはピロガロール
メタンスルホン酸トリエステル(α -3)を用い、溶剤と
して、2-ヒドロキシプロピオン酸エチルを用いた。

【0102】実施例1~32、比較例1~8

表1(ポジ型感放射線性樹脂組成物)および表2(ネガ
型感放射線性樹脂組成物)(但し、部は重量に基づ
く。)に示す各成分を混合して均一溶液としたのち、孔
径0.2 μ mのメンブレンフィルターでろ過して、組成
物溶液を調製した。この組成物溶液を、シリコンウエハ
ー上に回転塗布したのち、90℃で120秒間、プレベ
ークを行って、膜厚1.0 μ mのレジスト被膜を形成し
た。このレジスト被膜に、アドモンサイエンス社製 KrF
エキシマレーザー照射装置(商品名MBK-400TL
-N)を用い、波長248nmのエキシマレーザーを、
マスクパターンを介し露光量を変えて露光した。露光
後、110℃で60秒間PEBを行った。次いで、2.
38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶
液を現像液として用いて、23℃で60秒間現像したの
ち、水で30秒間洗浄し、乾燥して、レジストパターン
を形成した。各実施例および比較例の評価結果を、表3
(ポジ型感放射線性樹脂組成物のレジスト性能評価)お
よび表4(ネガ型感放射線性樹脂組成物のレジスト性能
評価)に示す。

【0103】

【表1】

(19)

35

36

表1 ポジ型感放射線性樹脂組成物

	チオスルフォネート化合物		酸解離性基含有樹脂 または アルカリ溶解性制御剤		アルカリ可溶性樹脂		その他の成分					
							酸発生剤		酸拡散制御剤		溶剤	
	種類	部	種類	部	種類	部	種類	部	種類	部	部	
実施例												
1	A-1	3	B-1	100	—	—	—	—	—	—	376	
2	A-2	3	B-1	100	—	—	—	—	—	—	376	
3	A-3	3	B-1	100	—	—	—	—	—	—	376	
4	A-4	3	B-1	100	—	—	—	—	—	—	376	
5	A-5	3	B-1	100	—	—	—	—	—	—	376	
6	A-6	3	B-1	100	—	—	—	—	—	—	376	
7	A-1	3	B-1	100	—	—	α -1	2.5	β -1	0.33	387	
8	A-2	3	B-1	100	—	—	α -2	3	β -1	0.35	387	
9	A-3	3	B-1	100	—	—	α -3	3	β -2	0.35	387	
10	A-4	3	B-1	100	—	—	α -1	2.5	β -2	0.33	387	
11	A-5	3	B-1	100	—	—	α -2	3	β -3	0.35	387	
12	A-6	3	B-1	100	—	—	α -3	3	β -3	0.35	387	
13	A-1	1	B-1	100	—	—	α -1	2.5	β -1	0.33	387	
14	A-1	6	B-1	100	—	—	α -1	2.5	β -1	0.33	387	
15	A-1	3	B-2	100	—	—	α -1	2.5	β -1	0.33	400	
16	A-1	3	B-3	100	B-4	30	α -1	2.5	β -1	0.33	400	
17	A-1	3	b-1	30	B-4	100	—	—	—	—	486	
18	A-1	3	b-2	30	B-4	100	α -1	2.5	β -1	0.33	486	
19	A-5	3	b-1	30	B-4	100	α -1	2.5	β -1	0.33	486	
20	A-5	3	b-2	30	B-4	100	—	—	—	—	486	
比較例												
1	—	—	B-1	100	—	—	α -1	2.5	β -1	0.33	387	
2	—	—	B-1	100	—	—	α -2	3	β -1	0.35	387	
3	—	—	B-1	100	—	—	α -3	3	β -2	0.35	387	
4	—	—	B-2	100	—	—	α -1	2.5	β -1	0.33	400	
5	—	—	B-3	100	B-4	30	α -1	2.5	β -1	0.33	400	

【0104】

* * 【表2】

表2 ネガ型感放射線性樹脂組成物

	チオスルフォネート化合物		アルカリ可溶性樹脂		架橋剤		その他の成分		
	種類	部	種類	部	種類	部	酸発生剤		溶剤
							種類	部	
実施例									
2 1	A-1	1	C-1	100	D-1	25	—	—	460
2 2	A-2	1	C-1	100	D-2	25	—	—	460
2 3	A-3	1	C-1	100	D-1	25	—	—	460
2 4	A-4	1	C-2	100	D-2	25	—	—	460
2 5	A-5	1	C-2	100	D-1	25	—	—	460
2 6	A-6	1	C-2	100	D-2	25	—	—	460
2 7	A-1	1	C-1	100	D-1	25	α -2	2.5	464
2 8	A-2	1	C-1	100	D-2	25	α -3	2.5	464
2 9	A-3	1	C-1	100	D-1	25	α -2	2.5	464
3 0	A-4	1	C-2	100	D-2	25	α -3	2.5	464
3 1	A-5	1	C-2	100	D-1	25	α -2	2.5	464
3 2	A-6	1	C-2	100	D-2	25	α -3	2.5	464
比較例									
6	—	—	C-1	100	D-1	25	α -2	2.5	464
7	—	—	C-1	100	D-2	25	α -3	2.5	464
8	—	—	C-2	100	D-1	25	α -2	2.5	464

【0105】

【表3】

(20)

37

38

表3 ポジ型感放射線性樹脂組成物のレジスト性能評価

	感度 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	パターン 形状	残膜率 (%)	E t h (mJ/cm ²)			PED に対するプ ロセス安定 性
					露光直後	1時間後	変化率 (%)	
実施例								
1	60	0.45	良 好	90	20	18	10	良 好
2	93	0.45	良 好	91	32	28	13	良 好
3	75	0.45	良 好	90	24	20	16	良 好
4	120	0.45	良 好	90	42	38	10	良 好
5	130	0.45	良 好	91	58	53	9	良 好
6	136	0.45	良 好	91	60	54	10	良 好
7	33	0.26	良 好	94	11	11~12	0~9	良 好
8	30	0.24	良 好	93	10	10	0	良 好
9	32	0.26	良 好	94	11	11~12	0~9	良 好
10	30	0.24	良 好	93	10	10	0	良 好
11	33	0.28	良 好	94	11	11	0	良 好
12	34	0.28	良 好	94	11	11	0	良 好
13	35	0.26	良 好	92	12	12~13	0~8	良 好
14	32	0.26	良 好	95	10	9~10	0~10	良 好
15	32	0.26	良 好	93	11	11~12	0~9	良 好
16	36	0.26	良 好	93	11	11~12	0~9	良 好
17	62	0.45	良 好	90	21	20~21	0~5	良 好
18	35	0.26	良 好	94	13	13	0	良 好
19	38	0.26	良 好	93	13	13~14	0~8	良 好
20	135	0.45	良 好	90	60	59~60	0~2	良 好
比較例								
1	30	0.22	良 好	96	10	20	100	不良(*)
2	30	0.24	良 好	94	10	20	100	不良(*)
3	40	0.26	良 好	94	15	22	47	不良(*)
4	32	0.24	良 好	95	10	20	100	不良(*)
5	34	0.26	良 好	94	11	22	100	不良(*)

(*) パターン形成不能

【0106】

* * 【表4】

表4 ネガ型感放射線性樹脂組成物のレジスト性能評価

	感度 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	パターン 形状	残膜率 (%)	E t h (mJ/cm ²)			PED に対するプ ロセス安定 性
					露光直後	1時間後	変化率 (%)	
実施例								
21	89	0.45	良 好	90	29	27~28	4~7	良 好
22	127	0.45	良 好	91	41	38~39	5~7	良 好
23	93	0.45	良 好	90	32	30~31	3~6	良 好
24	134	0.45	良 好	90	53	50~51	4~7	良 好
25	159	0.45	良 好	91	77	74~75	3~4	良 好
26	163	0.45	良 好	90	65	63~64	2~3	良 好
27	20	0.35	良 好	93	9	9	0	良 好
28	23	0.35	良 好	94	8	8	0	良 好
29	21	0.35	良 好	93	9	9~10	0~11	良 好
30	25	0.35	良 好	92	8	8	0	良 好
31	20	0.35	良 好	94	8	8~9	0~13	良 好
32	22	0.35	良 好	93	8	8~9	0~13	良 好
比較例								
6	20	0.35	良 好	90	8	16	100	不良(*)
7	25	0.35	良 好	85	10	20	100	不良(*)
8	20	0.35	良 好	90	8	15	88	不良(*)

(*) パターン形成不能

【0107】

【発明の効果】本発明の感放射線性樹脂組成物は、特に PED に対するプロセス安定性に優れるとともに、感度、解像度、パターン形状、残膜率等にも優れている。

50

しかも、該感放射線性樹脂組成物は、遠紫外線、X線、荷電粒子線の如き各種の放射線に対して適用することができる。したがって、本発明のポジ形感放射線性樹脂組成物およびネガ形感放射線性樹脂組成物は、特に、今後

(21)

39
ますます微細化が進行すると予想される半導体デバイス 40
製造用のレジストとして極めて有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. 6 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所
H O 1 L 21/027

(72)発明者 山近 幹雄
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-211598

(43)Date of publication of application : 20.08.1996

(51)Int.Cl.

G03F 7/004
 G03F 7/004
 G03F 7/038
 G03F 7/039
 H01L 21/027

(21)Application number : 07-039420

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

(22)Date of filing : 06.02.1995

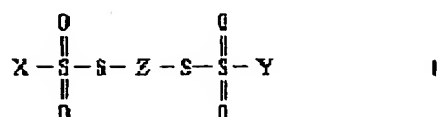
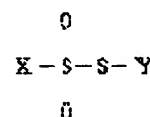
(72)Inventor : OTA YOSHIHISA
 NATSUI TORU
 MAKITA MINORU
 YAMACHIKA MIKIO

(54) RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To ensure superior process stability to PED and to improve sensitivity, resolution, pattern shape and the rate of a residual film by incorporating a specified thiosulfonate compd., an alkali-soluble resin and an alkali solubility controlling agent.

CONSTITUTION: This radiation-sensitive resin compsn. contains a thiosulfonate compd. represented by formula I or II and an alkali-insoluble or slightly alkali-soluble resin protected with acid-dissociable groups and convertible into an alkali-soluble resin when the acid-dissociable groups are dissociated or an alkali-soluble resin and an alkali solubility controlling agent. In the formulae I, II, each of X and Y is optionally substd. monovalent acyclic hydrocarbon, cycloalkyl, etc., and Z is a divalent group such as $-(CH_2)_n-$ (where (n) is an integer of 0-6) or $-(CH_2)_m-C(=O)-(CH_2)_m-$ (where (m) is an integer of 0-2). This compsn. is of positive type and a negative type compsn. contains an alkali-soluble resin, a material crosslinking the resin in the presence of an acid and a thiosulfonate compd.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.12.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]	3448790
[Date of registration]	11.07.2003
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

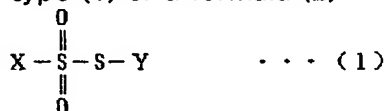
JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

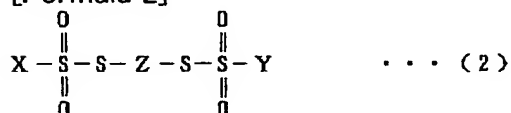
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) The thio sulfonate compound, [Formula 1] which are expressed with the following type (1) or a formula (2)



[Formula 2]



In [type (1) and a formula (2), X and Y may be the same to mutual, or may differ from each other. Other univalent organic radicals which have the univalent non-cyclic hydrocarbon radical and cycloalkyl radical which may be permuted, an aryl group, an aralkyl radical, or a hetero atom are shown, it sets at a ceremony (2), and Z is $-(\text{CH}_2)_n-$ (it is here) n shows at least one sort of divalent radicals chosen from the group of the integer of 0-6, $-(\text{CH}_2)_m-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_m-$, and (it is here and m is the integer of 0-2) $-(\text{CH}_2)_m-\text{C}(=\text{N}_2)-(\text{CH}_2)_m-$ (it is here and m is the integer of 0-2).] The positive type radiation-sensitive resin constituent which is alkali insoluble or alkali poorly soluble resin protected by the list with (B) (b) acid dissociation nature machine, and is characterized by containing the resin which serves as alkali fusibility when this acid dissociation nature machine dissociates or (b) alkali fusibility resin, and an alkali solubility control agent.

[Claim 2] (A) The thio sulfonate compound expressed with a formula (1) or a formula (2) according to claim 1, (C) alkali fusibility resin, the negative-mold radiation-sensitive resin constituent characterized by containing the compound which can construct a bridge over a list in alkali fusibility resin under existence of the (D) acid.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the radiation-sensitive resin constituent of the positive type especially suitable as a useful resist for micro processing using the various radiations like far ultraviolet rays, such as an excimer laser, or negative mold containing the organic compound which has thio sulfonate structure.

[0002]

[Description of the Prior Art] In the field of micro processing represented by manufacture of an integrated circuit device, in order to obtain a higher degree of integration, detailed-ization of the processing size in lithography is progressing, and the possible technique of performing micro processing 0.5 micrometers or less with sufficient repeatability is needed in recent years. Therefore, although it is required to form a pattern 0.5 micrometers or less with a sufficient precision also in the resist used for micro processing, it is very difficult to form a detailed pattern 0.5 micrometers or less with high precision by the approach using a conventional visible ray (wavelength of 800-400nm) or a conventional near ultraviolet ray (wavelength of 400-300nm). Then, use of the radiation of short wavelength (wavelength of 300nm or less) is considered more wholeheartedly. Although charged-particle lines, such as X-rays, such as far ultraviolet rays represented by the bright line spectrum (wavelength of 254nm) of a mercury-vapor lamp, the KrF excimer laser (wavelength of 248nm), etc., for example and a synchrotron radiation line, and an electron ray, can be mentioned as a radiation of such short wavelength, especially the lithography that uses an excimer laser especially among these attracts attention from the reasons of the high power, an efficient property, etc. For this reason, to be able to form a detailed pattern 0.5 micrometers or less with sufficient repeatability with high sensitivity and high resolution with an excimer laser is needed also about the resist used for lithography. The "chemistry magnification mold resist" is proposed as a resist suitable for far ultraviolet rays, such as an excimer laser. the combination of the resin which the chemistry magnification mold resist used the radiation-sensitive acid generator which generates an acid by the exposure (henceforth "exposure") of a radiation, raises the sensibility of a resist by the catalysis of the acid, and was protected by JP,59-45439,A by t-butyl or the t-butoxycarbonyl group, and a radiation-sensitive acid generator — moreover, the combination of the resin protected by the silyl radical and a radiation-sensitive acid generator is indicated by JP,60-52845,A, respectively. Moreover, many reports are made about chemistry magnification mold resists, such as a resist (JP,2-25850,A) which, in addition to this, contains the resin containing an acetal radical, and a radiation-sensitive acid generator. Although heat-treatment after exposure (Post Exposure Bake; henceforth "PEB") is generally performed in order to make more effective the catalysis of the acid generated by exposure in the process using these chemistry magnification mold resists Abnormalities, like by the merits and demerits of the time amount from exposure to PEB, change the line breadth of the pattern obtained, or a pattern configuration is distorted (it is called "PED" below Post Exposure Time Delay; .) It was generated and there was a problem in the process stability over PED of a resist etc.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at offering the radiation-sensitive resin constituent of the positive type which does not cause PED depending on the time amount from exposure to PEB, and is excellent in the process stability over PED, and is excellent in sensibility, resolution, a pattern configuration, a remaining rate of membrane, etc., or a negative mold.

[0004]

[Means for Solving the Problem] According to this invention, said technical problem is the thio sulfonate compound expressed with the (A) following type (1) or a formula (2) to the 1st, and [0005].

[Formula 1]

[0006]

[Formula 2]

[0007] In [type (1) and a formula (2), X and Y may be the same to mutual, or may differ from each other. Other univalent organic radicals which have the univalent non-cyclic hydrocarbon radical and cycloalkyl radical which may be permuted, an aryl group, an aralkyl radical, or a hetero atom are shown, it sets at a ceremony (2), and Z is $-(CH_2)_n-$ (it is here) n shows at least one sort of divalent radicals chosen from the group of the integer of 0-6, $-(CH_2)_m-C(=O)-$ $(CH_2)_m-$, and (it is here and m is the integer of 0-2) $-(CH_2)_m-C(=N_2)-(CH_2)_m-$ (it is here and m is the integer of 0-2).] It is alkali insoluble or alkali poorly soluble resin protected by the list with (B) (b) acid dissociation nature machine. Resin which serves as alkali fusibility when this acid dissociation nature machine dissociates (it is hereafter called "acid dissociation nature machine content resin".) Or the positive type radiation-sensitive resin constituent characterized by containing (b) alkali fusibility resin and an alkali solubility control agent (it is hereafter called "the 1st invention".) Be alike is attained.

[0008] The thio sulfonate compound by which said technical problem is expressed with the (A) aforementioned type (1) or a formula (2) to the 2nd according to this invention, (C) Alkali fusibility resin, compound which can construct a bridge over a list in alkali fusibility resin under existence of the (D) acid (it is hereafter called a "cross linking agent".) The negative-mold radiation-sensitive resin constituent characterized by containing (it is hereafter called "the 2nd invention".) Be alike is attained.

[0009] Hereafter, this invention is explained to a detail. Thereby, the purpose, the configuration, and effectiveness of this invention will become clear.

The radiation-sensitive resin constituent of the 1st invention of a thio sulfonate compound and the 2nd invention is characterized by containing the specific thio sulfonate compound expressed with said formula (1) or formula (2). This thio sulfonate compound produces a chemical change by exposure, and has the operation which generates an acid. Hereafter, said thio sulfonate compound is explained to a detail. In a formula (1), as a univalent non-cyclic hydrocarbon radical of X and Y, the alkyl group of carbon numbers 1-6, the alkenyl radical of carbon numbers 2-6, the alkadienyl radical of carbon numbers 4-6, etc. can be mentioned, for example, and these non-cyclic hydrocarbon radicals can also have one or more sorts of substituents in a proper location. As an alkyl group of carbon numbers 1-6, among said univalent non-cyclic hydrocarbon radicals For example, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl, s-butyl, t-butyl, n-pentyl radical, n-hexyl group, etc. can be mentioned. As an alkenyl radical of carbon numbers 2-6 For example, $CH_2=CH-$, $CH_2=CHCH_2-$, and $CH_2=C(CH_3)-$, $CH_2=CHCH_2CH_2-$, $CH_2=C(CH_3)CH_2-$, $CH_3CH=CHCH_2-$, $CH_2=CH_2CH_2CH_2CH_2-$ and $CH_2=C(CH_3)CH_2CH_2-$, $CH_2=CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ etc. can be mentioned. As an alkadienyl radical of carbon numbers 4-6 For example, $CH_2=CHCH=CH-$, $CH_2=CHCH=CHCH_2-$, $CH_2=C(CH_3)CH=CH-$, $CH_2=CHCH_2CH=CH-$, $CH_2=CHCH=CHCH_2CH_2-$, etc. can be mentioned. Moreover, as said substituent to univalent non-cyclic hydrocarbon, halogen atoms (for example, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, an iodine atom, etc.), the amino group, a dialkylamino radical, an acetamino radical, an acyl group, an acyl oxo-radical, an alkylthio group, an aryl thio radical, a nitro group, a cyano group, an aryl sulfonyl group, etc. can be mentioned, for example. As a univalent non-cyclic hydrocarbon radical which has said substituent For example, a FURORO methyl group, a JIFURORO methyl group, a TORIFURORO methyl group, a chloro

methyl group, A dichloro methyl group, a TORIKURORO methyl group, 1-FURORO ethyl group, 1-FURORO propyl group, 1-FURORO butyl, 1-chloro ethyl group, 1-chloropropyl radical, 1-chlorobutyl radical, 1-aminoethyl radical, 2-aminoethyl radical, 1-dimethylaminoethyl radical, 2-dimethylaminoethyl radical, 1-acetamino ethyl group, a 2-acetamino ethyl group, An acetyl methyl group, 1-phenylthio ethyl group, 2-phenylthio ethyl group, 1-nitro ethyl group, 2-nitro ethyl group, 1-cyano ethyl group, 2-cyano ethyl group, a phenyl sulfonyl methyl group, a JI (phenyl sulfonyl) methyl group, etc. can be mentioned. A methyl group, an ethyl group, a TORIFURORO methyl group, a TORIKURORO methyl group, 2-dimethylaminoethyl radical, an acetyl methyl group, a JI (phenyl sulfonyl) methyl group, etc. are desirable among said univalent non-cyclic hydrocarbon radical and the permuted univalent non-cyclic hydrocarbon radical.

[0010] Moreover, as a cycloalkyl radical of X and Y, the cycloalkyl radical of the carbon numbers 3-8, such as a cyclopentyl group, a cyclohexyl radical, a cycloheptyl radical, and a cyclo octyl radical, can be mentioned, for example, and **'s and others cycloalkyl radical can also have one or more sorts of substituents in a proper location. As said substituent to a cycloalkyl radical, the same thing as said substituent to a univalent non-cyclic hydrocarbon radical can be mentioned, for example. As a cycloalkyl radical which has said substituent, 4-methylcyclohexyl radical, 4-FURORO cyclohexyl radical, 2-chloro cyclohexyl radical, a 4-chlorocyclohexyl group, 4-BUROMO cyclohexyl radical, 4-nitro cyclohexyl radical, etc. can be mentioned, for example. A cyclohexyl radical, 2-chloro cyclohexyl radical, a 4-chlorocyclohexyl group, etc. are desirable among said cycloalkyl radicals. Moreover, as an aryl group of X and Y, a phenyl group, a biphenyl radical, a naphthyl group, an anthryl radical, a phenan tolyl group, etc. can be mentioned, for example, and these aryl groups can also have one or more sorts of substituents in a proper location. As said substituent to an aryl group, for example A methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl, s-butyl, t-butyl, The alkyl group of the carbon numbers 1-6, such as n-pentyl radical and n-hexyl group; A fluorine atom, Halogen atoms, such as a chlorine atom, a bromine atom, and an iodine atom; A methoxy group, an ethoxy radical, The alkoxyl group of the carbon numbers 1-6, such as a propoxy group and a butoxy radical; An acetyl group, The acyl group of the carbon numbers 2-11, such as a propionyl radical, a butyryl radical, a hexa noil radical, an octanoyl group, and benzoyl; An acetyloxy radical, A propionyloxy radical, a butyryloxy radical, a hexanoyloxy radical, The acyloxy radical of the carbon numbers 2-11, such as an octanoyloxy radical and a benzoyloxy radical; Benzyl, The aralkyl radical; nitro group; cyano group; hydroxyl-group; vinyl group; acetamino radical of the carbon numbers 7-20, such as a diphenyl methyl group, 2-phenylethyl radical, 3-phenylpropyl radical, and 2-phenylpropyl radical; a butoxycarbonyloxy radical etc. can be mentioned. As an aryl group which has said substituent, for example 4-methylphenyl radical, A 4-t-buthylphenyl radical, 2 and 4, 6-trimethyl phenyl radical, 2 and 4, 6-triisopropyl phenyl group, 4-FURORO phenyl group, 4-chlorophenyl radical, 4-BUROMO phenyl group, 4-methoxyphenyl radical, a 4-ethoxy phenyl group, 3, 4-dimethoxy phenyl group, 2-benzoyl phenyl group, 4-acetyloxy phenyl group, 4-benzyl phenyl group, 4-hydroxyphenyl radical, 3, a 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl radical, 2-nitrophenyl group, 4-nitrophenyl group, a 2,4-dinitrophenyl radical, a 4-acetamino phenyl group, etc. can be mentioned. A phenyl group, 4-methylphenyl radical, 2 and 4, 6-triisopropyl phenyl group, a 4-t-buthylphenyl radical, 4-FURORO phenyl group, 4-chlorophenyl radical, 4-BUROMO phenyl group, 4-methoxyphenyl radical, 2-nitrophenyl group, 4-nitrophenyl group, etc. are desirable among said aryl groups.

[0011] Moreover, as an aralkyl radical of X and Y, the aralkyl radical of the carbon numbers 7-20, such as benzyl, a diphenyl methyl group, 3, 5-diphenyl benzyl, 2-phenylethyl radical, 3-phenylpropyl radical, a naphthyl methyl group, and an anthranil methyl group, can be mentioned, for example, and these aralkyl radicals can also have one or more sorts of substituents in a proper location. The thing same as said substituent to an aralkyl radical as said substituent mentioned, for example about the aryl group can be mentioned. As an aralkyl radical which has said substituent, 4-methylbenzyl radical, 4-butyl benzyl, 4-FURORO benzyl, 4-methoxybenzyl radical, 4-acetyloxy benzyl, 2-nitrobenzyl radical, 4-nitrobenzyl radical, 2, 4-dinitro benzyl, 4-cyano benzyl, 4-hydroxybenzyl radical, 4-vinylbenzyl radical, etc. can be mentioned, for example. Benzyl, an anthranil methyl group, 4-FURORO benzyl, 4-methoxybenzyl radical, 2-nitrobenzyl

radical, 4-nitrobenzyl radical, etc. are desirable among said aralkyl radicals.

[0012] Moreover, as other univalent organic radicals which have the hetero atom of X and Y, a cyano group, a dimethylamino carbonyl group, 4-BUROMO benzoyl, a pyridinyl group, etc. can be mentioned, for example.

[0013] Next, in a formula (2), the thing same as X and Y as the radical mentioned, for example about X and Y of a formula (1) can be mentioned. Moreover, Z is $-(CH_2)_n-$ (it is here and n is the integer of 0-6), and $-(CH_2)_m-C(=O)-(CH_2)_m-$ (it is here) m is at least one sort of divalent radicals chosen from the integer of 0-2, and the group of $-(CH_2)_m-C(=N_2)-(CH_2)_m-$ (it is here and m is the integer of 0-2). Specifically $-CH_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_6-$, $-C(=O)-$, $-CH_2C(=O)-CH_2-$, $-(CH_2)_2C(=O)-(CH_2)_2-$, $-C(=N_2)-$, $-CH_2C(=N_2)-CH_2-$, $-(CH_2)_2C(=N_2)-(CH_2)_2-$, etc. can be mentioned. Inside of said divalent radical $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_2C(=O)-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_2C(=N_2)-(CH_2)_2-$, etc. are desirable.

[0014] combination of X, Y, and Z in the thio sulfonate compound expressed with a formula (1) or a formula (2) [X:Y] or $-[X:Z:Y]$ It is as follows when an example is shown more concretely.

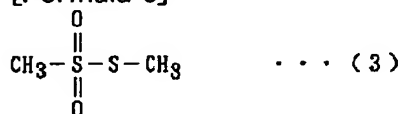
Here, the figure in front of each substituent expresses the location of this substituent. It corresponds to a formula (1). [X:Y] If it carries out [CH₃:CH₃] [CH₃:CH₃CH₂], $[-CH_3CH_2:CH_3]$ and $[-CH_3CH_2:CH_3CH_2]$ $[-CH_3CH_2CH_2:CH_3CH_2CH_2]$ $[-CH_3(CH_2)_2CH_2:CH_3(CH_2)_2CH_2]$ $[-CH_3(CH_2)_3CH_2:CH_3(CH_2)_3CH_2]$ [CH₃:ClCH₂] [CH₃CH₂:CH₃CH(Cl)] $[-CH_3CH_2CH_2:CH_3CH_2CH(Cl)]$ and $[-CF_3:CF_3]$ [C₆H₅:CH₃] and [C₆H₅:CH₃CH₂] [C₆H₅:CF₃], [C₆H₅:CH₃C(=O)CH₂], [C₆H₅:(CH₃)₂NCH₂CH₂], [4-CH₃-C₆H₄:CH₃], [4-CH₃-C₆H₄:CH₃CH₂] [4-CH₃-C₆H₄:CF₃], [4-CH₃-C₆H₄:CH₃C(=O)CH₂], [4-CH₃-C₆H₄:(CH₃)₂NCH₂CH₂], [4-NO₂-C₆H₄CH₃CH₂CH₂], [4-CH₃-C₆H₄:BrC₆H₄C(=O)CH₂], [C₆H₅:2(C₆H₅-SO₂)CH], [0015]:CH₃CH₂] [4-F-C₆H₄:cyclohexyl:cyclohexyl], [4-CH₃-C₆H₄:2-chloro cyclohexyl], and [0016]:cyclohexyl] [C₆H₅:cyclohexyl], [C₆H₅:2-chloro cyclohexyl] [4-CH₃-C₆H₄:C₆H₅—5</SUB>:C₆H₅] [C₆H₅:4-CH₃-C₆H₄] [C₆H₅:4-Br-C₆H₄] and [C₆H₅:2-NO₂-C₆H₄] [C₆H₅:4-NO₂-C₆H₄] [C₆H₅:(NO₂)₂C₆H₃] [C₆H₅:4-CH₃O-C₆H₄], [4-CH₃-C₆H₄:C₆H₅], [4-CH₃-C₆H₄:4-CH₃-C₆H₄] [4-CH₃-C₆H₄:2-F-C₆H₄] [4-CH₃-C₆H₄:4-F-C₆H₄] [4-CH₃-C₆H₄:4-Br-C₆H₄], [4-F-C₆H₄:C₆H₅] [4-CH₃O-C₆H₄:4-CH₃O-C₆H₄] [4-NO₂-C₆H₄:4-NO₂-C₆H₄] [4-F-C₆H₄:4-F-C₆H₄] [4-Cl-C₆H₄:4-Cl-C₆H₄] [3(CH₃)C₆H₂:(CH₃)₃C₆H₂] [3(iso-C₃H₇)C₆H₂:(iso-C₃H₇)₃C₆H₂] [2(NO₂)C₆H₃:(NO₂)₂C₆H₃], [0017] [C₆H₅:C₆H₅CH₂], [4-CH₃-C₆H₄:C₆H₅CH₂], [C₆H₅:C₆H₅CH₂CH₂] [C₆H₅:NO₂C₆H₄CH₂] [4-CH₃-C₆H₄:C₆H₅CH₂CH₂] [4-CH₃-C₆H₄:4-F-C₆H₄CH₂], [4-CH₃-C₆H₄:CN], [4-CH₃-C₆H₄:2(CH₃)NC(=O) etc.], etc. can be mentioned. :NO₂C₆H₄CH₂] [C₆H₅:CN] [4-CH₃-C₆H₄

[0018] It corresponds to a formula (2). [X:Z:Y] If it carries out [CH₃:CH₂CH₂:CH₃], [CH₃CH₂:CH₂CH₂:CH₃CH₂], [CF₃:CH₂CH₂:CF₃] and [Cyclohexyl:CH₂CH₂:cyclohexyl], $[-2\text{-chloro cyclohexyl:CH}_2\text{CH}_2:2\text{-chloro cyclohexyl}]$ [C₆H₅:CH₂CH₂:C₆H₅], [4-CH₃-C₆H₄:CH₂CH₂:4-CH₃-C₆H₄], [4-F-C₆H₄:CH₂CH₂:4-F-C₆H₄], [4-NO₂-C₆H₄:CH₂CH₂:4-NO₂-C₆H₄], $[-C_6H_5CH_2:CH_2CH_2:C_6H_5CH_2]$ and $[-CH_3:CH_2CH_2CH_2:CH_3]$ [CF₃:CH₂CH₂CH₂:CF₃] [Cyclohexyl:CH₂CH₂CH₂:cyclohexyl], [2-chloro cyclohexyl:CH₂CH₂CH₂:2-chloro cyclohexyl], [C₆H₅:CH₂CH₂CH₂:C₆H₅] [4-CH₃-C₆H₄:CH₂CH₂CH₂:4-CH₃-C₆H₄] [4-F-C₆H₄:CH₂CH₂CH₂:4-F-C₆H₄] [4-NO₂-C₆H₄:CH₂CH₂CH₂:4-NO₂-C₆H₄] [C₆H₅CH₂:CH₂CH₂CH₂:C₆H₅CH₂] [0019] $[-CH_3:CH_2CH_2C(=O)CH_2CH_2:CH_3]$ $[-CF_3:CH_2CH_2C(=O)CH_2CH_2:CF_3]$ [2-chloro cyclohexyl:CH₂CH₂C(=O)CH₂CH₂:2-chloro cyclohexyl], [Cyclohexyl:CH₂CH₂C(=O)CH₂CH₂:cyclohexyl], [C₆H₅:CH₂CH₂C(=O)CH₂CH₂:C₆H₅] [4-F-C₆H₄:CH₂CH₂C(=O)CH₂CH₂:4-F-C₆H₄] [4-NO₂-C₆H₄:CH₂CH₂C(=O)CH₂CH₂:4-NO₂-C₆H₄] $[-C_6H_5CH_2:CH_2CH_2C(=O)CH_2CH_2:C_6H_5CH_2]$ [CH₃:CH₂CH₂C(=N₂)CH₂CH₂:CH₃], [CH₃CH₂:CH₂CH₂C(=N₂)CH₂CH₂:CH₃CH₂], [CF₃:CH₂CH₂C(=N₂)CH₂CH₂:CF₃], [Cyclohexyl:CH₂CH₂C(=N₂)CH₂CH₂:cyclohexyl], [2-chloro cyclohexyl:CH₂CH₂C(=N₂)CH₂CH₂:2-chloro cyclohexyl], [C₆H₅:CH₂CH₂C(=N₂)CH₂CH₂:C₆H₅], [4-F-C₆H₄:CH₂CH₂C(=N₂)CH₂CH₂:4-F-C₆H₄], [4-NO₂-C₆H₄:CH₂CH₂C(=N₂)CH₂CH₂:4-NO₂-C₆H₄], [C₆H₅CH₂:CH₂CH₂C(=N₂)CH₂CH₂:C₆H₅CH₂] etc. can be mentioned.

[0020] A desirable compound is a compound expressed with the following type (3) - a formula (27) among these thio sulfonate compounds.

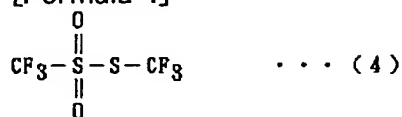
[0021]

[Formula 3]



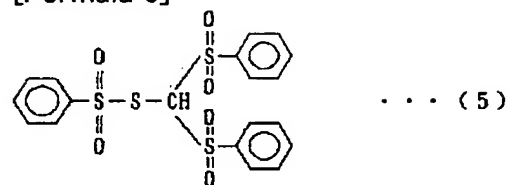
[0022]

[Formula 4]



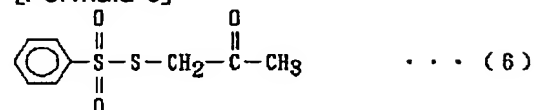
[0023]

[Formula 5]



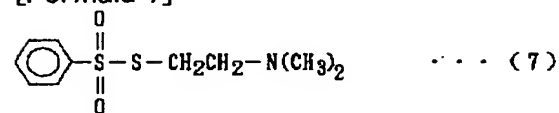
[0024]

[Formula 6]



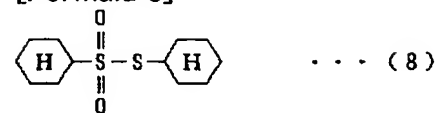
[0025]

[Formula 7]



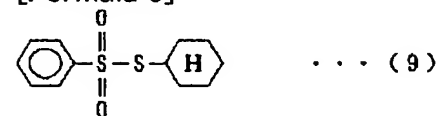
[0026]

[Formula 8]



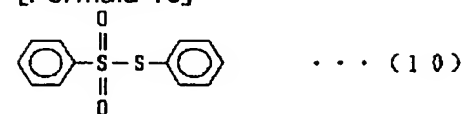
[0027]

[Formula 9]



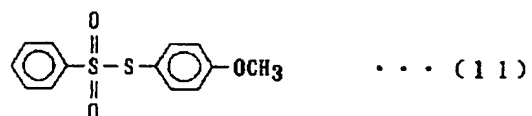
[0028]

[Formula 10]



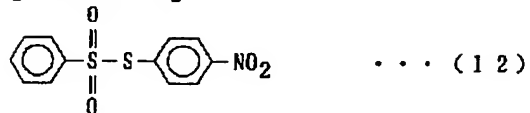
[0029]

[Formula 11]



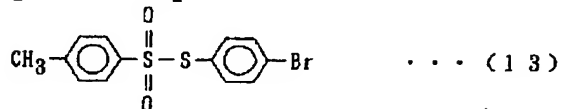
[0030]

[Formula 12]



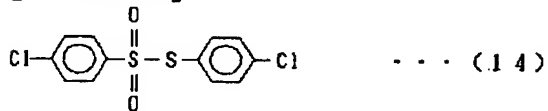
[0031]

[Formula 13]



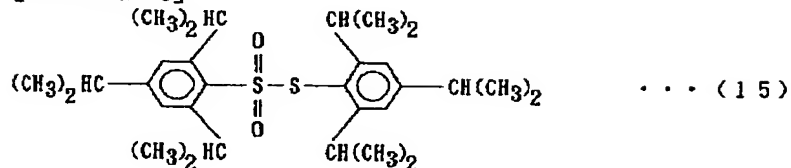
[0032]

[Formula 14]



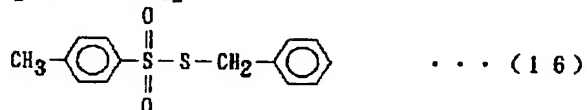
[0033]

[Formula 15]



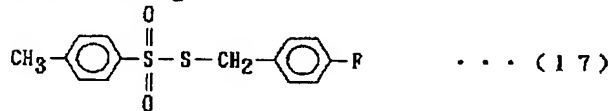
[0034]

[Formula 16]



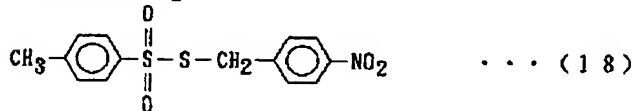
[0035]

[Formula 17]



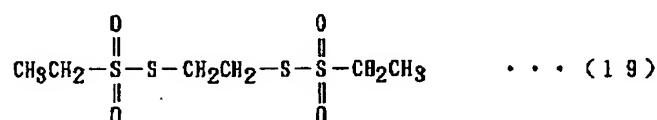
[0036]

[Formula 18]



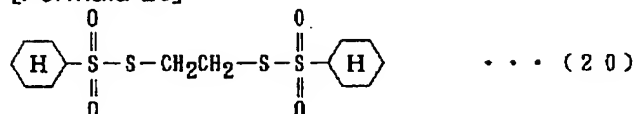
[0037]

[Formula 19]



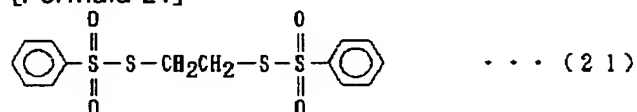
[0038]

[Formula 20]



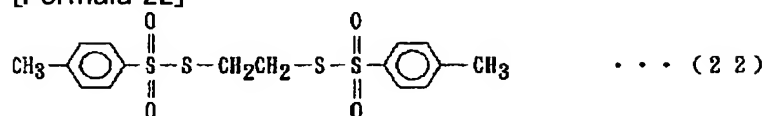
[0039]

[Formula 21]



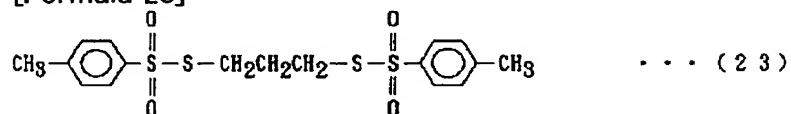
[0040]

[Formula 22]



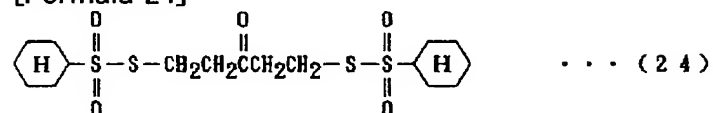
[0041]

[Formula 23]



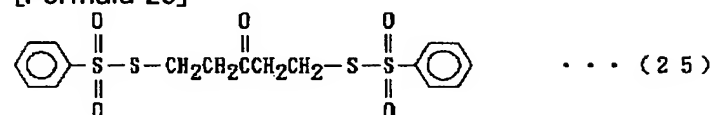
[0042]

[Formula 24]



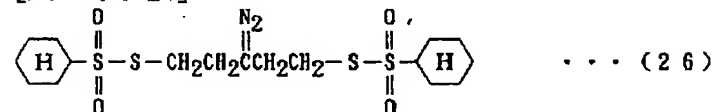
[0043]

[Formula 25]



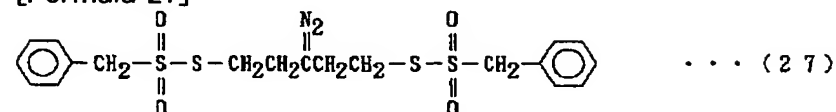
[0044]

[Formula 26]



[0045]

[Formula 27]



[0046] Especially desirable compounds are a formula (3), a formula (8), a formula (9), a formula (10), a formula (11), a formula (12), a formula (16), a formula (17), a formula (18), a formula (20), a formula (21), a formula (22), a formula (23), etc. among said thio sulfonate compounds. In the 1st invention and the 2nd invention, said thio sulfonate compound is independent, or two or more sorts can be mixed and used for it.

[0047] With the acid dissociation nature machine content resin used in the 1st invention (component (B) (**)) of acid dissociation nature machine content resin The resin containing one or more sorts of acid functional groups, such as a phenolic hydroxyl group and a carboxyl group, For example, as itself which permuted the hydrogen atom of the acid functional group in the alkali fusibility resin which has the repeating unit expressed with formula (28) - (31) mentioned later with one or more sorts of acid dissociation nature machines which can be dissociated under existence of an acid, it is alkali insoluble or alkali poorly soluble resin. When the film which used only acid-dissociation nature machine content resin instead of the resist film concerned is developed under the alkali development conditions adopted in case a resist pattern is formed from the resist film formed using the radiation-sensitive resin constituent containing acid-dissociation nature machine content resin with "the alkali insolubility or the alkali poor solubility" said here, the property which remains after 50% or more of the initial thickness of the film concerned developing negatives means. As said acid dissociation nature machine, a permutation methyl group, 1-permutation ethyl group, 1-branching alkyl group, a silyl radical, a gel mill radical, an alkoxy carbonyl group, an acyl group, a ring type acid dissociation nature machine, etc. can be mentioned, for example. As said permutation methyl group, for example A methoxymethyl radical, a methyl thiomethyl radical, An ethoxy methyl group, an ethyl thiomethyl radical, a methoxyethoxymethyl radical, A benzyloxymethyl radical, a benzyl thiomethyl radical, a phenacyl radical, a BUROMO phenacyl radical, A methoxy phenacyl radical, a methylthio phenacyl radical, alpha-methyl phenacyl radical, A cyclopropyl methyl radical, benzyl, a diphenyl methyl group, a triphenylmethyl radical, BUROMO benzyl, a nitrobenzyl radical, a methoxybenzyl radical, methylthio benzyl, An ethoxybenzyl radical, ethyl thio benzyl, a piperonyl radical, a methoxy carbonylmethyl radical, An ethoxy carbonylmethyl radical, an n-propoxy carbonylmethyl radical, an isopropoxy carbonylmethyl radical, an n-butoxy carbonylmethyl radical, a t-butoxy carbonylmethyl radical, etc. can be mentioned. As said 1-permutation ethyl group, for example 1-methoxy ethyl group, 1-methylthio ethyl group, 1 and 1-dimethoxy ethyl group, 1-ethoxyethyl radical, 1-ethyl thio ethyl group, 1 and 1-diethoxy ethyl group, 1-phenoxy ethyl group, 1-phenylthio ethyl group, 1 and 1-JIFENOKISHI ethyl group, a 1-benzyloxy ethyl group, 1-benzyl thio ethyl group, 1-cyclo propylethyl radical, 1-phenylethyl radical, 1, and 1-diphenyl ethyl group, 1-methoxy carbonylethyl radical, a 1-ethoxy carbonylethyl radical, a 1-n-propoxy carbonylethyl radical, 1-isopropoxy carbonylethyl radical, a 1-n-butoxy carbonylethyl radical, a 1-t-butoxy carbonylethyl radical, etc. can be mentioned. As said 1-branching alkyl group, isopropyl group, s-butyl, t-butyl, 1, and 1-dimethyl propyl group, 1-methylbutyl radical, 1, and 1-dimethyl butyl etc. can be mentioned, for example. As said silyl radical, a trimethylsilyl radical, an ethyl dimethylsilyl radical, a methyl diethyl silyl radical, a triethyl silyl radical, an isopropyl dimethylsilyl radical, a methyl diisopropyl silyl radical, a triisopropyl silyl radical, t-butyldimethylsilyl radical, a methyl-di-t-butylsilyl radical, a tree t-butylsilyl radical, a phenyl dimethylsilyl radical, a methyl diphenyl silyl radical, a triphenyl silyl radical, etc. can be mentioned, for example. As said gel mill radical, a trimethyl gel mill radical, an ethyl dimethyl gel mill radical, a methyl diethyl gel mill radical, a triethyl gel mill radical, an isopropyl dimethyl gel mill radical, a methyl diisopropyl gel mill radical, a triisopropyl gel mill radical, t-butyldimethyl gel mill radical, a MECHIRUJI-t-butyl gel mill radical, a tree t-butyl gel mill radical, a phenyl dimethyl gel mill radical, a methyl diphenyl gel mill radical, a triphenyl gel mill radical, etc. can be mentioned, for example. As said alkoxy carbonyl group, a methoxycarbonyl group, an ethoxycarbonyl radical, an isopropoxycarbonyl radical, a t-butoxycarbonyl group, etc. can be mentioned, for example. As said acyl group, for example An acetyl group, a propionyl radical, a butyryl radical, A hepta-noil radical, a hexa noil radical, a valeryl radical, a pivaloyl radical, an iso valeryl radical, A RAURI roil radical, a myristoyl radical, a PAL MITOIRU radical, a stearoyl radical, An oxalyl radical, a malonyl radical, a succinyl radical, a glutaryl radical, a horse mackerel POIRU radical, A PIPEROIRU radical, a SUBEROIRU radical, an

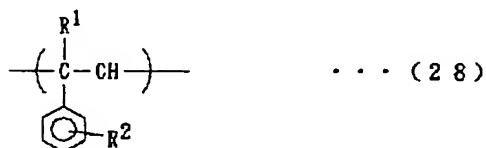
azelaoyl radical, a SEBAKOIRU radical, an acryloyl radical, a PUROPIO roil radical, a methacryloyl radical, a KUROTO noil radical, and me — an oil radical — A MAREOIRU radical, a FUMAROIRU radical, a MESAKO noil radical, a KANHO roil radical, benzoyl, A phthloyl radical, an iso phthloyl radical, a tele phthloyl radical, a naphthoyl radical, A toluoyl radical, a hydronalium ATOROPOIRU radical, an ATOROPOIRU radical, a cinnamoyl radical, a furoyl radical, a TENOIRU radical, a nicotinoyl group, an isonicotinoyl group, a p-toluenesulfonyl group, a mesyl radical, etc. can be mentioned. As said ring type acid dissociation nature machine, a cyclo propyl group, a cyclopentyl group, a cyclohexyl radical, a cyclohexenyl group, 4-methoxy cyclohexyl radical, a tetrahydropyranyl group, a tetrahydrofuranyl radical, a tetrahydro thio pyranyl radical, tetrahydro thiofuranyl group, 3-BUROMO tetrahydropyranyl group, 4-methoxy tetrahydropyranyl group, 4-methoxy tetrahydro thio pyranyl radical, 3-tetrahydrothiophene -1, 1-dioxide radical, etc. can be mentioned, for example. t-butyl, benzyl, 1-methoxy ethyl group, 1-ethoxyethyl radical, a trimethylsilyl radical, a t-butoxycarbonyl group, a t-butoxy carbonylmethyl radical, a tetrahydropyranyl group, a tetrahydrofuranyl radical, a tetrahydro thio pyranyl radical, tetrahydro thiofuranyl group, etc. are desirable among these acid dissociation nature machines.

[0048] Although the rate of installation of the acid dissociation nature machine in acid dissociation nature machine content resin (the number of the acid dissociation nature machines to the total number of the acid functional group in acid dissociation nature machine content resin and an acid dissociation nature machine comparatively) cannot generally be *****ed) according to the class of alkali fusibility resin with which an acid dissociation nature machine and this radical are introduced, it is 15 – 100% still more preferably 10 to 100% preferably. Moreover, the polystyrene equivalent weight molecular weight (henceforth "Mw") measured with the gel permeation chromatography of acid dissociation nature machine content resin is 3,000–100,000 preferably [it is desirable and] to 1,000–150,000, and a pan. Acid dissociation nature machine content resin can be manufactured according to the polymerization (**) of one or more sorts of monomers which can manufacture by introducing one or more sorts of acid dissociation nature machines into the alkali fusibility resin manufactured beforehand, for example, and have an acid dissociation nature machine, the polycondensation (**) of one or more sorts of polycondensation components which have an acid dissociation nature machine, etc. The resin which permuted a part or all of the hydrogen atom of the hydroxyl group in the copolymer of the resin, hydroxystyrene and/or hydroxy- α methyl styrene which permuted a part of hydrogen atom of the hydroxyl group in Pori (hydroxystyrene) with said acid dissociation nature machine, and an acrylic acid (meta), and/or the hydrogen atom of a hydroxy carbonyl group with said acid dissociation nature machine especially as acid dissociation nature machine content resin in the 1st invention is desirable. Acid-dissociation nature machine content resin has the property which controls the alkali solubility of alkali fusibility resin again, it is decomposed under existence of an acid, and it has the operation which falls or disappears the effectiveness which controls the alkali solubility of this alkali fusibility resin, or promotes the alkali solubility of this alkali fusibility resin, and enters under the category of the alkali solubility control agent in component (B) (b) of the 1st invention. In the 1st invention, acid dissociation nature machine content resin is independent, or two or more sorts can be mixed and used for it.

[0049] The alkali fusibility resin used in the 1st invention (component (B) (**)) of alkali fusibility resin and the 2nd invention (component (C)) is resin meltable to an alkali developer which has one or more sorts of acid functional groups, such as the functional group which shows an alkali developer and compatibility, for example, a phenolic hydroxyl group, and a carboxyl group. The addition polymerization system resin which has one or more sorts of repeating units expressed with following type (28) – (30), for example as alkali fusibility resin, the polycondensation system resin which has one or more sorts of repeating units expressed with the following formula (31) can be mentioned.

[0050]

[Formula 28]



[0051] [type (28) — setting — R¹ — a hydrogen atom or a methyl group — being shown — R² — a hydroxyl group, a carboxyl group, a -R³COOH radical, a -OR³COOH radical, or a -OCOR³COOH radical — {— however, R³ shows -(CH)_g— and g is the integer of 1-4. } is shown.]

[0052]

[Formula 29]



[0053] In [type (29), R¹ shows a hydrogen atom or a methyl group.]

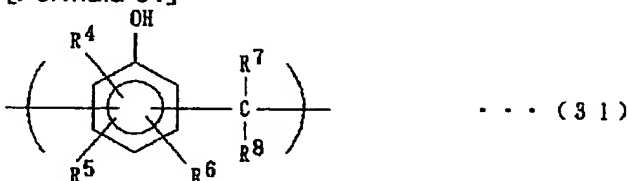
[0054]

[Formula 30]



[0055]

[Formula 31]



[0056] In [type (31), R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, and R⁸ may be the same to mutual, or they may differ from each other, and show a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-4.]

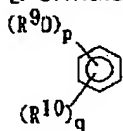
When alkali fusibility resin is addition polymerization system resin, you may consist of only repeating units expressed with said formula (28) – (30), but as long as the generated resin is meltable to an alkali developer, it can also have other repeating units further. As such other repeating units, for example Styrene, alpha-methyl styrene, A maleic anhydride, acrylonitrile (meta), croton nitril, mallein nitril, Fumaronitrile, mesa KONNITORIRU, SHITORAKONNITORIRU, ITAKON nitril, Acrylamide, a croton amide, a mallein amide, a fumaric amide, (Meta) The unit in which the polymerization nature double bond part of the monomer which has polymerization nature double bonds, such as mesa KONAMIDO, SHITORAKONAMIDO, an ITAKON amide, a vinyl aniline, vinylpyridine, vinyl-epsilon caprolactam, vinyl pyrrolidone, and a vinyl imidazole, cleft can be mentioned. Said addition polymerization system resin can be manufactured by carrying out the polymerization (**) of the one or more sorts of the monomer corresponding to the repeating unit expressed for example, with formula (28) – (30) with the monomer corresponding to a repeating unit besides the above by the case. According to the class of a monomer and reaction medium etc., these (**) polymerizations can select suitably a polymerization initiator or polymerization catalysts, such as a radical polymerization initiator, an anionic polymerization catalyst, a coordinated-anionic-polymerization catalyst, and a cationic polymerization catalyst, and can carry them out with proper polymerization methods, such as a bulk polymerization, solution polymerization, a precipitation polymerization, an emulsion polymerization, a suspension polymerization, and a massive-suspension polymerization. Moreover, when alkali fusibility resin is polycondensation system resin, you may consist of only repeating units expressed with said formula (31), but as long as the generated resin is meltable to an alkali developer, it can also

have other repeating units further. Such polycondensation system resin can be manufactured by carrying out the polycondensation (**) of one or more sorts of phenols corresponding to the repeating unit expressed with a formula (31), and one or more sorts of aldehydes with the polycondensation component which can form other repeating units by the case under existence of an acid catalyst and in a water medium or the mixed medium of water and a hydrophilic solvent. Here, as said phenols, o-cresol, p-cresol, 2, 3-xyleneol, 2, 4-xyleneol, 2, 5-xyleneol, 3, 4-xyleneol, 3,5-xyleneol, 2 and 3, a 5-trimethyl phenol, 3 and 4, a 5-trimethyl phenol, etc. can be mentioned, and formaldehyde, a trioxane, a paraformaldehyde, a benzaldehyde, an acetaldehyde, a propyl aldehyde, phenylacetaldehyde, etc. can be mentioned as said aldehydes, respectively, for example. Although the class of repeating unit besides the above contained by the case cannot generally prescribe the content of the repeating unit expressed with formula [in alkali fusibility resin] (28) - (31), it is 20 - 100-mol % preferably [it is desirable and] to 10 - 100-mol % and a pan. Although Mw of alkali fusibility resin changes according to the property of a request of a radiation-sensitive resin constituent, they are 3,000-100,000 preferably [it is desirable and] to 1,000-150,000, and a pan. Alkali fusibility resin can also be used as a hydrogenation object, when it has a repeating unit containing a carbon-carbon unsaturated bond which is expressed with a formula (28), (31), etc. the carbon-carbon unsaturated bond by which the rate of hydrogenation in this case is contained in the repeating unit expressed with a formula (28), (31), etc. — usually — it is 40% or less still more preferably 50% or less preferably 70% or less. When the rate of hydrogenation exceeds 70%, there is a possibility that the development property by the alkali developer of alkali fusibility resin may fall. Especially as alkali fusibility resin in the 1st invention and the 2nd invention, the resin which uses the copolymer of Pori (hydroxystyrene), hydroxystyrene, and hydroxy- α methyl styrene, the copolymer of hydroxystyrene and styrene, etc. as a principal component is desirable. In the 1st invention and the 2nd invention, alkali fusibility resin is independent, or two or more sorts can be mixed and used for it.

[0057] As an alkali solubility control agent, next an alkali solubility control agent used in component [of the 1st invention] (B) (**), the compound which introduced one or more sorts of substituents (henceforth an "acid dissociation nature substituent") which can be dissociated under existence of an acid can be mentioned, for example to acid functional groups, such as a phenolic hydroxyl group and a carboxyl group. The thing same as such an acid dissociation nature substituent as acid dissociation nature machines, such as the permutation methyl group stated, for example by the term of said acid dissociation nature machine content resin, 1-permutation ethyl group, a silyl radical, 1-branching alkyl group, a gel mill radical, an alkoxy carbonyl group, an acyl group, and a ring type acid dissociation nature machine, can be mentioned. Although a low molecular weight compound or a high molecular compound is sufficient as an alkali solubility control agent, it can mention the compound expressed with following type (32) - (36) as an example of a low molecular weight compound.

[0058]

[Formula 32]

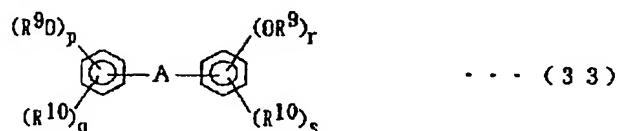


... (32)

[0059] In [type (32) R9 A permutation methyl group, 1-permutation ethyl group, 1-branching alkyl group, The acid dissociation nature machine which consists of a silyl radical, a gel mill radical, an alkoxy carbonyl group, an acyl group, or a ring type acid dissociation nature machine is shown. even when R9 existing [two or more] is the same to mutual — you may differ — R10 The alkyl group, phenyl group, or naphthyl group of carbon numbers 1-4 is shown, and more than one exist. R10 may be the same to mutual, or you may differ, and p is one or more integers, q is zero or more integers, and it is $p+q \leq 6$.]

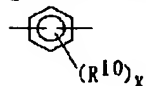
[0060]

[Formula 33]



[0061] In [type (33), R⁹ and R¹⁰ are synonymous with a formula (32), and A is single bond, -S-, -O-, -CO-, -COO-, -SO-, -SO₂-, -C(R¹¹) (R¹²)-, or [0062].

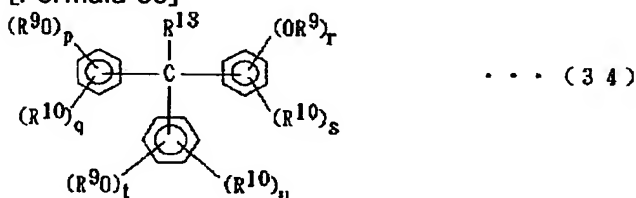
[Formula 34]



[0063] (— however, R¹⁰ is the same as the above, and x is the integer of 0-4.) — being shown —
 - R¹¹ And R¹² It may be the same to mutual, or you may differ in it, and a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-6, the acyl group of carbon numbers 2-11, a phenyl group, or a naphthyl group is shown, and p, q, r, and s are zero or more integers, respectively, and are p+q≤5, r+s≤5, and p+r≥1.]

[0064]

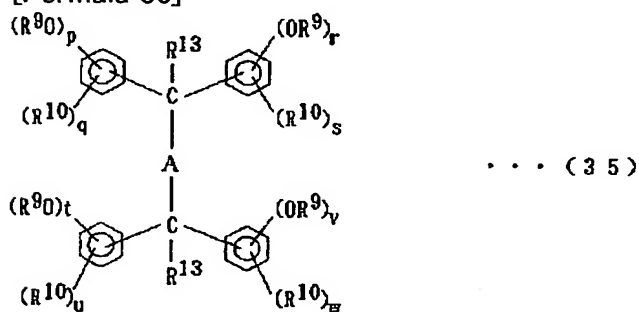
[Formula 35]



[0065] In [type (34), R⁹ and R¹⁰ are synonymous with a formula (32), R¹³ shows the alkyl group or phenyl group of a hydrogen atom and carbon numbers 1-4, and p, q, r, s, t, and u are zero or more integers, respectively, and are p+q≤5, r+s≤5, t+u≤5, and p+r+t≥1.]

[0066]

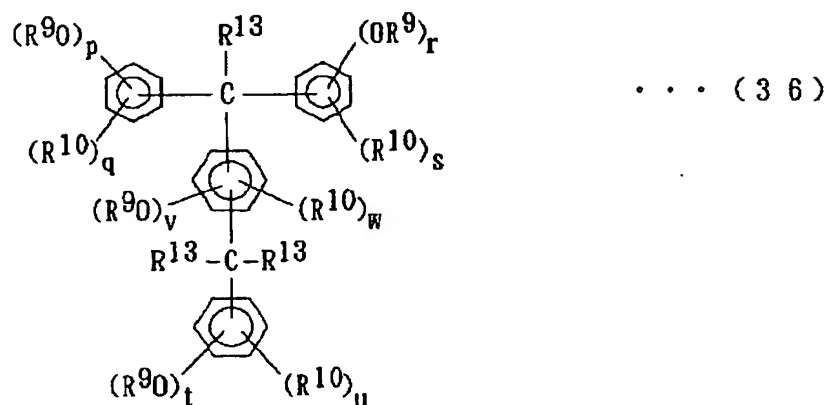
[Formula 36]



[0067] In [type (35), R⁹ and R¹⁰ are synonymous with a formula (32). It is synonymous with a formula (33) and A is R¹³. R¹³ which is synonymous with a formula (34) and exists It may be the same to mutual, or you may differ in it, and p, q, r, s, t, u, v, and w are zero or more integers, respectively. p+q≤ — it is 5, r+s≤5, t+u≤5, v+w≤5, and p+r+t+v≥1.]

[0068]

[Formula 37]

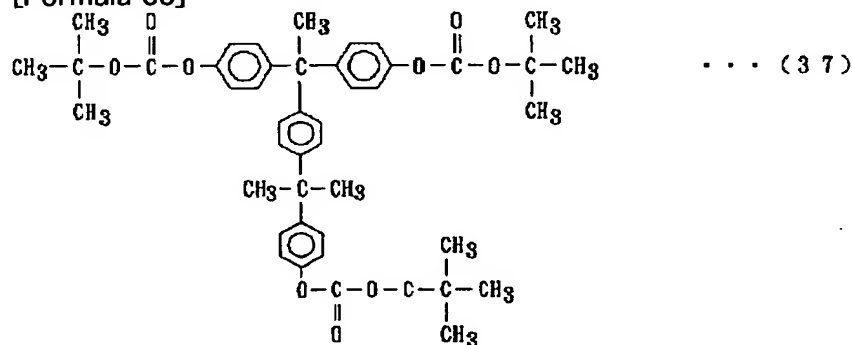


[0069] In [type (36), R9 and R10 may be synonymous with a formula (32), R13 may be synonymous with a formula (34), and R13 existing [two or more] may be the same to mutual, or you may differ, and p, q, r, s, t, u, v, and w are zero or more integers, respectively, and are $p+q \leq 5$, $r+s \leq 5$, $t+u \leq 5$, $v+w \leq 4$, and $p+r+t+v=1$.

Moreover, as an alkali solubility control agent of a macromolecule, the acid dissociation nature machine content resin mentioned above can be used. Especially as an alkali solubility control agent in the 1st invention, the compound expressed with the following type (37) and a formula (38) is desirable.

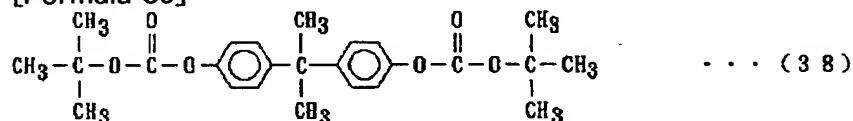
[0070]

[Formula 38]



[0071]

[Formula 39]

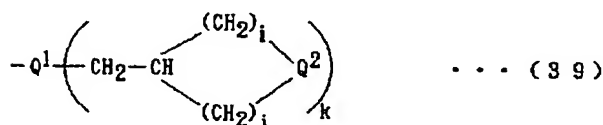


[0072] In the 1st invention, about a low molecular weight compound and each high molecular compound (namely, acid dissociation nature machine content resin), an alkali solubility control agent can be independent, can mix and use two or more sorts, and can also use together a low molecular weight compound and a high molecular compound.

[0073] The (D) cross linking agent used in the 2nd invention of a cross linking agent is the compound which can construct a bridge in alkali fusibility resin under existence of an acid, for example, the acid produced by exposure. The compound which has one or more sorts of substituents (henceforth a "cross-linking substituent") which have crosslinking reaction nature with alkali fusibility resin, for example as such a cross linking agent can be mentioned. As said cross-linking substituent, the radical expressed with following type (39) - (43), for example can be mentioned.

[0074]

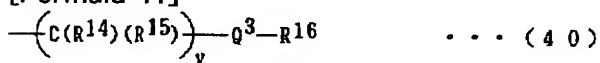
[Formula 40]



[0075] In [type (39), k is 1 or 2. Q1 the time of k= 1 — single bond, —O—, —S—, and —COO— or — or —NH— is shown — or the time of k= 2 — a trivalent nitrogen atom — being shown — Q2 —O— Or —S— being shown. — i The integer of 0-3, and j It is the integer of 1-3 and is i+j=1-4.]

[0076]

[Formula 41]



[0077] In [type (40), Q3 shows —O—, —COO—, or —CO—, R14 and R15 may be the same to mutual, or you may differ, a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-4 is shown, R16 shows the alkyl group of carbon numbers 1-5, the aryl group of carbon numbers 6-12, or the aralkyl radical of carbon numbers 7-14, and y is one or more integers.]

[0078]

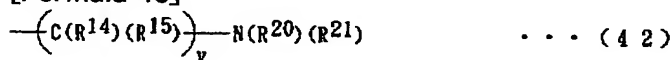
[Formula 42]



[0079] In [type (41), R17, R18, and R19 may be the same to mutual, or may differ from each other, and show a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-4.]

[0080]

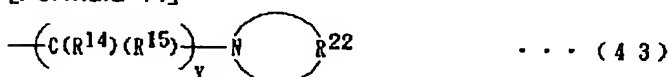
[Formula 43]



[0081] In [type (42), R14 and R15 may be synonymous with a formula (40), and R20 and R21 may be the same to mutual, or you may differ, the ARUKI roll radical of carbon numbers 1-5 is shown, and y is one or more integers.]

[0082]

[Formula 44]



[0083] In [type (43), R14 and R15 are synonymous with a formula (40), R22 has the hetero atom of either an oxygen atom, a sulfur atom or a nitrogen atom, the divalent organic radical which forms 3 – 8 membered-ring is shown, and y is one or more integers.

As an example of such a cross-linking substituent, a glycidyl ether radical, a glycidyl ester group, the glycidyl amino group, a methoxymethyl radical, an ethoxy methyl group, a benzyloxymethyl radical, a dimethyl aminomethyl radical, a diethyl aminomethyl radical, a dimethylol aminomethyl radical, a jetty roll aminomethyl radical, a morpholino methyl group, an acetoxymethyl group, a benzoyloxy methyl group, a formyl group, an acetyl group, a vinyl group, an isopropenyl radical, etc. can be mentioned. As a compound which has said cross-linking substituent, for example The bisphenol A system epoxy compound, A bisphenol F system epoxy compound, a bisphenol S system epoxy compound, A novolak resin system epoxy compound, a resol resin system epoxy compound, The Pori (hydroxystyrene) system epoxy compound, a methylol radical content melamine compound, A methylol radical content benzoguanamine compound, a methylol radical content urea compound, A methylol radical content phenolic compound, an alkoxyalkyl group content melamine compound, An alkoxyalkyl group content benzoguanamine compound, an alkoxyalkyl group content urea compound, An alkoxyalkyl group content phenolic compound, carboxymethyl radical content melamine resin, Carboxymethyl radical content benzoguanamine resin, a carboxymethyl radical content urea-resin, Carboxymethyl radical content phenol resin, a carboxymethyl radical content melamine compound, a carboxymethyl radical content

benzoguanamine compound, a carboxymethyl radical content urea compound, a carboxymethyl radical content phenolic compound, etc. can be mentioned. A methylol radical content phenolic compound, a methoxymethyl radical content melamine compound, a methoxymethyl radical content phenolic compound, a methoxymethyl radical content glycoluril compound, a methoxymethyl radical content urea compound, and an acetoxy methyl group content phenolic compound are a methoxymethyl radical content melamine compound, a methoxymethyl (for example, hexamethoxy methyl melamine etc.) radical content glycoluril compound, a methoxymethyl radical content urea compound, etc. desirable still more preferably among the compounds which have these cross-linking substituents. Methoxymethyl radical content melamine compounds are trade names, such as CYMEL300, CYMEL301, CYMEL303, and CYMEL305 (the Mitsui Cyanamid make), methoxymethyl radical content glycoluril compounds are trade names, such as CYMEL1174 (the Mitsui Cyanamid make), and the methoxymethyl radical content urea compound is marketed by trade names, such as MX290 (made in Sanwa Chemical). As a cross linking agent, further, said cross-linking substituent can be introduced into the acid functional group in alkali fusibility resin, and the compound which gave the property as a cross linking agent can also be used suitably. although the rate of installation of the cross-linking functional group in that case cannot generally be *****ed) according to the class of alkali fusibility resin with which a cross-linking functional group and this radical are introduced — all the acid functional groups in alkali fusibility resin — receiving — usually — 5-60-mol % — desirable — 10-50-mol % — it is 15-40-mol % still more preferably. When there is an inclination for the rate of installation of a cross-linking functional group to become easy to cause decline in a remaining rate of membrane, meandering of a pattern, swelling, etc. less than [5 mol %] and 60-mol % is exceeded, there is an inclination for development nature to get worse. Especially as a cross linking agent in the 2nd invention, a methoxymethyl radical content compound, for example, tetramethoxy methyl urea, tetramethoxy methyl glycoluril, etc. are desirable. In the 2nd invention, a cross linking agent is independent, or can mix and use two or more sorts.

[0084] Although the blending ratio of coal of each component which constitutes the positive type radiation-sensitive resin constituent of the 1st invention and the negative-mold radiation-sensitive resin constituent of the 2nd invention changes according to the property of a request of a resist, the desirable blending ratio of coal is as follows. first, the positive type radiation-sensitive resin constituent of the 1st invention — setting — the loadings of a thio sulfonate compound — per acid dissociation nature machine content resin or alkali fusibility resin 100 weight section — usually — 0.001 – 70 weight section — desirable — 0.01 – 50 weight section – it is 0.1 – 20 weight section especially preferably. When there is an inclination for the fluctuation depressor effect of line breadth when the time amount from exposure to PEB changes, and the distortion depressor effect of a pattern configuration to fall under in the 0.001 weight section and the loadings of a thio sulfonate compound exceed 70 weight sections, there is an inclination which becomes easy to cause degradation of the spreading nature of a resist or a pattern configuration. moreover, the loadings of an alkali solubility control agent — per alkali fusibility resin 100 weight section — usually — the 5 – 150 weight section — desirable — the 5 – 100 weight section — it is 5 – 50 weight section especially preferably. When there is an inclination for the loadings of an alkali solubility control agent to become easy to cause decline in a remaining rate of membrane, the swelling of a pattern, etc. under in 5 weight sections and the 150 weight sections are exceeded, there is an inclination which becomes easy to cause the fall of a film surface dry area or film reinforcement. When the blending ratio of coal of each component in the 1st invention is shown more concretely, preferably [1-1] The thio sulfonate compound 0.001 – 70 weight sections, and the acid dissociation nature machine content resin 100 weight section, They are [1-2] thio sulfonate compound 0.001 – 70 weight sections, the alkali fusibility resin 100 weight section, and the alkali solubility control agent 5 – the 150 weight sections. Or still more preferably [1-3] The thio sulfonate compound 0.01 – 50 weight sections, and the acid dissociation nature machine content resin 100 weight section, They are [1-4] thio sulfonate compound 0.01 – 50 weight sections, the alkali fusibility resin 100 weight section, and the alkali solubility control agent 5 – the 100 weight sections. Or preferably especially [1-5] They are the thio sulfonate compound 0.1 – 20 weight sections and the acid dissociation nature

machine content resin 100 weight section or [1-6] thio sulfonate compound 0.1 - 20 weight sections, the alkali fusibility resin 100 weight section, and the alkali solubility control agent 5 - 50 weight sections.

[0085] next, the negative-mold radiation-sensitive resin constituent of the 2nd invention — setting — the loadings of a thio sulfonate compound — per alkali fusibility resin 100 weight section — usually — 0.001 - 70 weight section — desirable — 0.01 - 50 weight section — it is 0.1 - 20 weight section especially preferably. When there is an inclination for the fluctuation depressor effect of line breadth when the time amount from exposure to PEB changes, and the distortion depressor effect of a pattern configuration to fall under in the 0.001 weight section and the loadings of a thio sulfonate compound exceed 70 weight sections, there is an inclination which becomes easy to cause degradation of the spreading nature of a resist or a pattern configuration. moreover, the loadings of a cross linking agent — per alkali fusibility resin 100 weight section — usually — 5 - 95 weight section — desirable — 15 - 85 weight section — it is 20 - 75 weight section especially preferably. When there is an inclination for the loadings of a cross linking agent to become easy to cause decline in a remaining rate of membrane, meandering of a pattern, swelling, etc. under in 5 weight sections and 95 weight sections are exceeded, there is an inclination for development nature to fall. When the blending ratio of coal of each component in the 2nd invention is shown more concretely, preferably [2-1] They are the thio sulfonate compound 0.001 - 70 weight sections, the alkali fusibility resin 100 weight section, and a cross linking agent 5 - 95 weight sections. Still more preferably [2-2] They are the thio sulfonate compound 0.01 - 50 weight sections, the alkali fusibility resin 100 weight section, and a cross linking agent 15 - 85 weight sections. Preferably especially [2-3] They are the thio sulfonate compound 0.1 - 20 weight sections, the alkali fusibility resin 100 weight section, and a cross linking agent 20 - 75 weight sections.

[0086] Various additives, such as radiation-sensitive acid generators other than said thio sulfonate compound (henceforth an "acid generator"), an acid diffusion control agent, a surfactant, and a sensitizer, can be blended with the positive type radiation-sensitive resin constituent of the 1st invention, and the negative-mold radiation-sensitive resin constituent of the 2nd invention if needed. Moreover, alkali fusibility resin and/or an alkali solubility control agent can be further blended to the positive type radiation-sensitive resin constituent of the 1st invention which contains said thio sulfonate compound and acid dissociation nature machine content resin especially. As said acid generator, ** onium salt compound, ** halogen content compound, ** sulfone compound, ** sulfonate compound, ** quinone diazide compound, ** sulfone imide compound, ** diazomethane compound, etc. can be mentioned, for example. The example of these acid generators is shown below.

** As an onium salt compound onium salt compound, iodonium salt, sulfonium salt, phosphonium salt, diazonium salt, ammonium salt, pyridinium salt, etc. can be mentioned, for example. As an example of an onium salt compound, diphenyliodonium triflate, diphenyliodonium pyrene sulfonate, diphenyliodonium dodecylbenzene sulfonate, triphenylsulfonium triflate, triphenylsulfonium hexafluoroantimonate, diphenyliodonium hexafluoroantimonate, triphenylsulfonium naphthalene sulfonate, benzyl (hydroxyphenyl) methyl sulfonium toluenesulfonate, etc. can be mentioned.

** As a halogen content compound halogen content compound, a halo alkyl group content hydrocarbon compound, a halo alkyl group content heterocyclic compound, etc. can be mentioned, for example. As an example of a halogen content compound, they are TORIKURORO (Pori) methyl-s-triazine derivatives, such as phenyl-screw (TORIKURORO methyl)-s-triazine, methoxyphenyl-screw (TORIKURORO methyl)-s-triazine, and naphthyl-screw (TORIKURORO methyl)-s-triazine, and 1 and 1-screw (4-chlorophenyl). - 2, 2, and 2-trichloroethane etc. can be mentioned.

** As a sulfone compound sulfone compound, a beta-keto sulfone, beta-sulfonyl sulfones, these alpha-diazo compounds, etc. can be mentioned, for example. As an example of a sulfone compound, a phenacyl phenyl sulfone, a mesityl phenacyl sulfone, screw (phenyl sulfonyl) methane, 4-tris phenacyl sulfone, etc. can be mentioned.

** As a sulfonate compound sulfonate compound, an alkyl sulfonate, a halo alkyl sulfonate, an aryl sulfonate, imino sulfonate, etc. can be mentioned, for example. As an example of a sulfonate

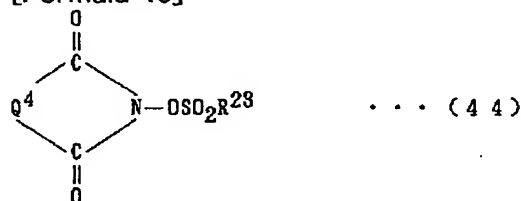
compound, benzoin tosylate, pyrogallol tris triflate, pyrogallol methansulfonic acid triester, nitrobenzyl -9, 10-diethoxy anthracene-2-sulfonate, etc. can be mentioned, and especially pyrogallol methansulfonic acid triester is desirable.

[0087] ** As a quinone diazide compound quinone diazide compound, 1 of a polyhydroxy compound, 2-quinone diazide sulfonate compound, a diazo benzoKINONN compound, a diazo naphthoquinone compound, etc. can be mentioned, for example. The compound which can mention the compound which has 1, such as a 1, 2-benzoquinone diazido-4-sulfonyl group, 1, 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonyl group, 1, 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonyl group, 1, and 2-naphthoquinonediazide-6-sulfonyl group, and 2-quinone diazide sulfonyl group as an example of a quinone diazide compound, and has a 1 and 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonyl group and/or 1, and 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonyl group especially is desirable. As an example of such a quinone diazide compound 1 of hydroxyphenyl (Pori) aryl ketones, such as a 2, 3, 4-trihydroxy benzophenone, 2, 3 and 4, and 4'-tetra-hydroxy benzophenone, and 2-quinone diazide sulfonates; Screw (4-hydroxyphenyl) methane, a screw (2, 4-dihydroxy phenyl) — methane — two — two — a screw (4-hydroxyphenyl) — a propane — etc. — a screw — [(Pori) — hydroxyphenyl —] — an alkane — one — two — quinone diazide — a sulfonate — a kind —; — four — four — ' — four — " — trihydroxy — a triphenylmethane color — 1, 1, and 1-tris (4-hydroxyphenyl) ethane, 1 and 1-screw (4-hydroxyphenyl)-1-[4-[1- 1 of hydroxy (Pori) triphenyl alkanes, such as (4-hydroxyphenyl)-1-methylethyl] phenyl] ethane, and 2-quinone diazide sulfonates; 2, 4, and 4-trimethyl -2', 4', a 7-trihydroxy-2-phenyl flavan, two — four — four — trimethyl one —two — ' — four — ' — five — ' — six — seven — pentahydroxy — two — phenyl — a flavan — etc. — hydroxyphenyl (Pori) — a flavan — one — two — quinone diazide — a sulfonate — a kind — etc. — it can mention . A desirable compound is a 1, 1 of 1-screw (4-hydroxyphenyl)-1-[4-[1-(4-hydroxyphenyl)-1-methylethyl] phenyl] ethane, and 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonate etc. among these quinone diazide compounds.

** As a sulfone imide compound sulfone imide compound, the compound expressed with the following type (44), for example can be mentioned.

[0088]

[Formula 45]



[0089] Setting at a [ceremony (44), Q4 shows divalent radicals, such as an alkylene group, an arylene radical, and an ARUKO xylene radical, and R23 shows univalent radicals, such as an alkyl group, an aryl group, a halogenation alkyl group, and a halogenation aryl group.]

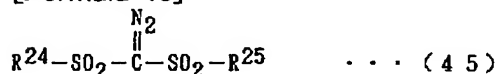
As an example of such a sulfone imide compound N-(trifluoromethyl sulfonyloxy)succinimide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy)phthalimide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy) diphenyl maleimide, The N-(trifluoromethyl sulfonyloxy) bicyclo [2.2.1] hept-5-en -2, 3-dicarboxymide, The N-(trifluoromethyl sulfonyloxy)-7-OKISA bicyclo [2.2.1] hept-5-en -2, 3-dicarboxymide, The N-(trifluoromethyl sulfonyloxy) bicyclo [2.2.1] heptane -5, 6-oxy— 2, 3-dicarboxymide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy) naphthyl imide, N-(camphor nil sulfonyloxy) succinimide, N-(camphor nil sulfonyloxy) phthalimide, N-(camphor nil sulfonyloxy) diphenyl maleimide, The N-(camphor nil sulfonyloxy) bicyclo [2.2.1] hept-5-en -2, 3-dicarboxymide, The N-(camphor nil sulfonyloxy)-7-OKISA bicyclo [2.2.1] hept-5-en -2, 3-dicarboxymide, The N-(camphor nil sulfonyloxy) bicyclo [2.2.1] heptane -5, 6-oxy— 2, 3-dicarboxymide, N-(camphor nil sulfonyloxy) naphthyl imide, N-(4-methylphenyl sulfonyloxy) succinimide, N-(4-methylphenyl sulfonyloxy) phthalimide, N-(4-methylphenyl sulfonyloxy) diphenyl maleimide, The N-(4-methylphenyl sulfonyloxy) bicyclo [2.2.1] hept-5-en -2, 3-dicarboxymide, The N-(4-methylphenyl sulfonyloxy)-7-OKISA bicyclo [2.2.1] hept-5-en -2, 3-dicarboxymide, The N-(4-methylphenyl sulfonyloxy) bicyclo [2.2.1] heptane -5, 6-oxy— 2, 3-dicarboxymide, N-(4-methylphenyl sulfonyloxy) naphthyl imide, N-(2-

trifluoromethyl phenylsulfonyloxy) succinimide, N-(2-trifluoromethyl phenylsulfonyloxy) phthalimide, N-(2-trifluoromethyl phenylsulfonyloxy) diphenyl maleimide, The N-(2-trifluoromethyl phenylsulfonyloxy) bicyclo [2.2.1] hept-5-en -2, 3-dicarboxymide, The N-(2-trifluoromethyl phenylsulfonyloxy)-7-OKISA bicyclo [2.2.1] hept-5-en -2, 3-dicarboxymide, The N-(2-trifluoromethyl phenylsulfonyloxy) bicyclo [2.2.1] heptane -5, 6-oxy- 2, 3-dicarboxymide, N-(2-trifluoromethyl phenylsulfonyloxy) naphthyl imide, etc. can be mentioned.

** As a diazomethane compound diazomethane compound, the compound expressed with the following type (45), for example can be mentioned.

[0090]

[Formula 46]



[0091] In [type (45), R24 and R25 may be the same to mutual, or may differ from each other, and show univalent radicals, such as an alkyl group, an aryl group, a halogenation alkyl group, and a halogenation aryl group.]

As an example of such a diazomethane compound, screw (trifluoromethylsulfonyl) diazomethane, screw (cyclohexyl sulfonyl) diazomethane, screw (phenyl sulfonyl) diazomethane, screw (p-tosyl) diazomethane, methyl sulfonyl-p-tosyl diazomethane, 1-cyclohexyl sulfonyl-1-(1 and 1-dimethyl ethyl sulfonyl) diazomethane, screw (1 and 1-dimethyl ethyl sulfonyl) diazomethane, etc. can be mentioned. A desirable compound among said acid generators ** onium salt compound, ** halogen content compound, ** They are a sulfonate compound, ** sulfone imide compound, and ** diazomethane compound. Especially Triphenylsulfonium triflate, pyrogallol methansulfonic acid triester, The N-(trifluoromethyl sulfonyloxy) bicyclo [2.2.1] hept-5-en -2, 3-dicarboxymide, The N-(camphor nil sulfonyloxy) bicyclo [2.2.1] hept-5-en -2, 3-dicarboxymide, Screw (cyclohexyl sulfonyl) diazomethane, 2-(4-methoxy-1-naphthyl)-4, and 6-screw (TORIKURORO methyl)-s-triazine etc. is desirable. In this invention, an acid generator is independent, or two or more sorts can be mixed and used for it. Although the amount of the acid generator used in this invention is suitably selected according to the class of each acid generator, it is below 15 weight sections especially preferably below 20 weight sections preferably per acid dissociation nature machine content resin or alkali fusibility resin 100 weight section. When the amount of the acid generator used exceeds 20 weight sections, in case a resin constituent is applied, spreading unevenness arises, or there is a possibility of generating Society for Cutting Up Men etc., at the time of development.

[0092] Said acid diffusion control agent is the purpose which controls by exposure the diffusion phenomenon in the inside of the resist coat of the acid generated from the acid generator, and controls the chemical reaction in an unexposed field which is not desirable, and is a component blended with a resin constituent. By using this acid diffusion control agent, the dimension fidelity to eaves generating in the configuration, especially the management of a pattern of the pattern formed and a mask dimension etc. is further improvable. As an acid diffusion control agent, the nitride which can hold basicity, for example after exposure or heating can be used suitably. As an example of such a nitride, ammonia, a trimethylamine, Triethylamine, tripropylamine, tributylamine, tripentylamine, Trihexyl amine, a triheptyl amine, trioctylamine, an aniline, N-methylaniline, N.N-dimethylaniline, 2-methylaniline, 3-methylaniline, 4-methylaniline, 4-nitroaniline, 1-naphthylamine, 2-naphthylamine, a diphenylamine, ethylenediamine, a tetramethylenediamine, A hexamethylenediamine, a pyrrolidone, a piperidine, an imidazole, 4-methyl imidazole, 4-methyl-2-phenylimidazole, Benzimidazole thiabendazole, a pyridine, 2-methylpyridine, 4-ethyl pyridine, 2-phenyl pyridine, 4-phenyl pyridine, A 1-methyl-4-phenyl pyridine, 2-(1-ethyl propyl) pyridine, 2-benzyl pyridine, nicotinamide, dibenzoyl thiamine, -diamino diphenylmethane, and 4 butanoic-acid L'vov Ramin, 4, and 4 '4, 4'-diamino diphenyl ether, A -diamino benzophenone, and 4 and 4 '4, 4'-diamino diphenylamine, 2 and 2-screw (4-aminophenyl) propane, a 2-(3-aminophenyl)-2-(4-aminophenyl) propane, A 2-(4-aminophenyl)-2-(3-hydroxyphenyl) propane, 2-(4-aminophenyl)-2-(4-hydroxyphenyl) propane, 1, and 4-screw

[1-(4-aminophenyl)-1-methylethyl] benzene, 1, and 3-screw [1-(4-aminophenyl)-1-methylethyl] benzene etc. can be mentioned. Tributylamine, tripentylamine, trihexyl amine, triheptyl amine, trioctylamine, benzimidazole 4-phenyl pyridine, 4, and 4'-diamino diphenyl ether, nicotinamide, etc. are especially desirable among these acid diffusion control agents. Said acid diffusion control agent is independent, or can mix and use two or more sorts. Although the loadings of an acid diffusion control agent change according to combination with the class, a thio sulfonate compound, and/or an acid generator etc., they are usually below 5 weight sections preferably below 10 weight sections per all resinous principle 100 weight sections in a resin constituent. When the loadings of an acid diffusion control agent exceed 10 weight sections, there is an inclination for the development nature of sensibility or the exposure section to fall. Said surfactant shows the operation which improves the spreading nature of a radiation-sensitive resin constituent, striae SHON, development nature, etc. As such a surface active agent, although either an anion system, a cation system the Nonion system or both sexes can be used, a desirable surface active agent is the Nonion system surface active agent. As an example of the Nonion system surface active agent, it is a following trade name besides being polyoxyethylene high-class alkyl ether, polyoxyethylene high-class alkylphenyl ether, and higher-fatty-acid diester of a polyethylene glycol, and each series, such as KP (Shin-Etsu Chemical make), the poly flow (product made from the Kyoeisha fats-and-oils chemical industry), EFUTOPPU (product made from TOKEMU products), a megger fuck (Dainippon Ink & Chemicals make), Fluorad (Sumitomo 3M make), the Asahi guard, and Sir chlorofluocarbon (Asahi Glass make), can be mentioned. These surfactants are independent, or two or more sorts can be mixed and used for them. The loadings of a surfactant are usually below 2 weight sections as an active principle of per all resinous principle 100 weight sections in a resin constituent, and a surfactant. Said sensitizer absorbs the energy of a radiation, transmits the energy to a thio sulfonate compound and/or an acid generator, shows the operation which increases the amount of generation of an acid by that cause, and has the effectiveness of raising the sensibility over which only a radiation-sensitive resin constituent is covered. When the desirable example of the sensitizer used is given, there are acetophenones, benzophenones, naphthalene, a biacetyl, eosine, a rose bengal, pyrenes, anthracene, and phenothiazins. These sensitizers are independent, or two or more sorts can be mixed and used for them. The loadings of a sensitizer are usually below 30 weight sections preferably below 50 weight sections per all resinous principle 100 weight sections in a resin constituent. Moreover, by blending a color or a pigment, the latent image of the exposure section can be made to be able to visualize, the effect of the halation at the time of exposure can be eased, and an adhesive property with a substrate can be improved by blending an adhesion assistant. Furthermore, as other additives, an antihalation agent, a preservation stabilizer, a defoaming agent, a configuration amelioration agent, etc. can specifically mention a 4-hydroxy-4'-methyl chalcone etc.

[0093] On the occasion of the use, as for the positive type radiation-sensitive resin constituent of the 1st invention, and the negative-mold radiation-sensitive resin constituent of the 2nd invention, solid content concentration is prepared as a constituent solution by filtering with the filter of about 0.2 micrometers of apertures, after dissolving in a solvent so that it may become 5 - 50 % of the weight. As said solvent, for example Ether, ester, and ether ester Ketones, ketone ester, amides, amide ester, lactams, lactone, and hydrocarbons (halogenation) can be mentioned. More specifically For example, ethylene glycol monoalkyl ether, diethylene-glycol dialkyl ether, Propylene glycol monoalkyl ether, propylene glycol dialkyl ether, Acetic ester, hydroxyacetic acid ester, lactate, and ethylene glycol monoalkyl ether acetate Propylene glycol monoalkyl ether acetate and alkoxy acetic ester Ring type ketones, acetoacetic ester, and pyruvic-acid ester (**) Propionic-acid ester, N, and N-dialkyl formamides, N, and N-dialkyl acetamides, N-alkyl pyrrolidones, gamma-lactone, aliphatic hydrocarbon (halogenation), and aromatic hydrocarbon (halogenation) can be mentioned. As an example of said solvent, ethylene glycol monomethyl ether, Ethylene glycol monoethyl ether, the ethylene glycol monopropyl ether, Ethylene glycol monobutyl ether, diethylene-glycol wood ether, Diethylene-glycol diethylether, diethylene-glycol dipropyl ether, Diethylene-glycol dibutyl ether, methyl-cellosolve acetate, Ethylcellosolve acetate, propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, Propylene glycol monoethyl ether acetate,

propylene glycol monopropylether acetate, Isopropenyl acetate, isopropenyl propionate, toluene, A xylene, a methyl ethyl ketone, a cyclohexanone, 2-heptanone, 3-heptanone, 4-heptanone, 2-hydroxy ethyl propionate, 2-hydroxy-2-methyl ethyl propionate, ethoxy ethyl acetate, Hydroxyacetic acid ethyl, 2-hydroxy-3-methyl methyl butyrate, 3-methoxy butyl acetate, 3-methyl-3-methoxy butyl acetate, 3-methyl-3-methoxy butyl propionate, 3-methyl-3-methoxybutyl butyrate, ethyl acetate, propyl acetate, Butyl acetate, methyl acetoacetate, an ethyl acetoacetate, 3-methoxy methyl propionate, 3-methoxy ethyl propionate, 3-ethoxy methyl propionate, 3-ethoxy ethyl propionate, N-methyl pyrrolidone, N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, etc. can be mentioned. 2-hydroxy propionic-acid ester, 3-alkoxy propionic-acid ester, and propylene glycol monoalkyl ether acetate are desirable among these solvents. Said solvent is independent, or it is used for it for two or more sorts, mixing. Furthermore to said solvent, one or more sorts of high boilers, such as benzyl ethyl ether, dihexyl ether, the diethylene-glycol monomethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, acetonylacetone, an isophorone, a caproic acid, a caprylic acid, 1-octanol, 1-nonanol, benzyl alcohol, benzyl acetate, ethyl benzoate, oxalic acid diethyl, a diethyl maleate, gamma-butyrolactone, ethylene carbonate, propylene carbonate, and a phenyl cellosolve acetate, can also be added if needed.

[0094] In case a resist pattern is formed from the positive type radiation-sensitive resin constituent of the 1st invention, and the negative-mold radiation-sensitive resin constituent of the 2nd invention, by applying the constituent solution prepared as mentioned above on substrates, such as a silicon wafer and a wafer covered with aluminum, with means, such as rotation spreading, flow casting spreading, and roll coating, a resist coat is formed and it exposes on this resist coat through a predetermined mask pattern. Although the radiation which can be used in that case has desirable far ultraviolet rays, such as a bright line spectrum (wavelength of 254nm) of a mercury-vapor lamp, a KrF excimer laser (wavelength of 248nm), and an ArF excimer laser (wavelength of 193nm), charged-particle lines, such as X-rays, such as a synchrotron radiation line, and an electron ray, etc. can also be used for it according to the class of a thio sulfonate compound and/or acid generator. Moreover, exposure conditions, such as a dose, are suitably selected according to the combination presentation of a resin constituent, the class of additive, etc. After exposure, in order to raise the sensibility to which only a resist is applied, it is desirable to perform PEB. Although the heating condition changes according to the combination presentation of the positive type radiation-sensitive resin constituent of the 1st invention, and the negative-mold radiation-sensitive resin constituent of the 2nd invention, the class of additive, etc., it is usually 50-150 degrees C preferably 30-200 degrees C. Then, a predetermined resist pattern is made to form by developing negatives with an alkali developer. The alkaline water solution which usually dissolved alkaline compounds, such as alkali-metal hydroxide, aqueous ammonia, alkylamine, alkanolamine, heterocyclic amine, tetra-alkylammonium hydroxide, choline, 1, 8-diazabicyclo [5.4.0]-7-undecene, 1, and 5-diazabicyclo [4.3.0]-5-nonene, one to 10% of the weight as an alkali developer, for example so that it might become 2 - 5% of the weight of concentration preferably is used. Especially a desirable alkali developer is a water solution of tetra-alkylammonium hydroxide. Said alkaline compound is independent, or two or more sorts can be mixed and used for it. Moreover, optimum dose addition of water-soluble organic solvents, surfactants, etc., such as a methanol and ethanol, can also be carried out at the developer which consists of said alkaline water solution. In addition, in using the developer which consists of an alkaline water solution in this way, generally it rinses after development.

[0095]

[Example] An example and the example of a comparison are given below, and this invention is explained still more concretely. However, this invention is not restrained at all by these examples. Here, evaluation of each resist was carried out in the following way.

Immediately after changing and exposing light exposure on the resist coat formed on the sensibility silicon wafer, BEKU after exposure was performed, after carrying out alkali development subsequently, it rinsed, and when it dried and a resist pattern was formed, light exposure which forms Rhine - and - tooth-space pattern (1L1S) with a line breadth of 0.5 micrometers in the line breadth of 1 to 1 was made into the optimal light exposure, and this optimal light exposure was made into sensibility.

The lower limit (micrometer) of the resist pattern resolved when it exposes with the resolution optimal light exposure was made into resolution.

Dimension La of the lower side of the rectangle-like cross section with a line breadth of 0.5 micrometers formed on the pattern configuration silicon wafer of 1L1S Dimension Lb of the surface It measures using a scanning electron microscope. $0.85 \leq Lb/La \leq 1$ was satisfied, and the pattern configuration made "good" what can scoop out a pattern near a substrate and does not have the eaves of the management of a ** pattern, and the pattern configuration made "poor" what does not fill at least one of the conditions of these.

The rate (%) of the thickness after the development to the thickness before the development of the resist pattern resolved when it exposes with the remaining-rate-of-membrane optimal light exposure was made into the remaining rate of membrane.

The resist pattern at the time of performing after [exposure] BEKU, and alkali development, immediately after changing and exposing light exposure on the resist coat formed on the process stability silicon wafer to PED, About the resist pattern at the time of leaving it after exposure for 1 hour, and performing after [exposure] BEKU, and alkali development Each minimum light exposure (Eth) when being completely resolvable in the direction of thickness of a resist coat was evaluated with the optical microscope, and the process stability over PED presupposed that it is good, so that the difference of Eth of immediately after exposure and the 1-hour back was small. However, the last evaluation of the process stability over PED was seasoned also with the evaluation result of said pattern configuration.

[0096] Each component used in each example and the example of a comparison is as follows.

[I] Positive type radiation-sensitive resin constituent (the 1st invention)

– Although the thio sulfonate compound used for the thio sulfonate compound-example mainly used the commercial item (for example, the Aldrich make, the product made from BEDA) the compound which is not marketed — a known synthesis method "organic sulfur chemistry (synthetic section)" (Tokyo Kagaku Dojin —), for example, large ** ** editing the approach (the condensation reaction in the alkali solution of the sulfonyl halide and the thiol which have a desired substituent —) indicated by issue of Chapter 5 in 1982 The condensation reaction of a thiosulfonic acid salt and alkyl halide, the condensation reaction of sulfenyl chloride and a sulfinic acid, It compounded by the condensation reaction of disulfide and a sulfinic acid, the oxidation reaction by N 2O4 of thiol compounds, or electrophile-oxidation reaction of JIFURUFIDO, and used. The thio sulfonate compound of each example is as follows.

(A-1) S-phenyl-benzene thio sulfonate [a formula (10)]

(A-2) S-cyclohexyl-cyclohexane thio sulfonate [a formula (8)]

(A-3) S-benzyl-4-toluene thio sulfonate [a formula (16)]

(A-4) S-methyl-methane thio sulfonate [a formula (3)]

(A-5) Ethylene dithio tosylate [a formula (22)]

(A-6) Trimethylene dithio tosylate [a formula (23)]

– Acid dissociation nature machine content resin – (B-1) Resin with which 26% of the hydrogen atom of the phenolic hydroxyl group of Pori (hydroxystyrene) was permuted by the t-butoxycarbonyl group (Mw=9,000).

(B-2) Resin with which 25% of the hydrogen atom of the phenolic hydroxyl group of Pori (hydroxystyrene) was permuted by the t-butoxy carbonylmethyl radical (Mw=20,000).

(B-3) The copolymer of hydroxy-alpha methyl styrene and t-butyl acrylate (copolymerization mole ratio = 5:5 Mw=12,000).

– Alkali fusibility resin – (B-4) Pori (p-hydroxystyrene) (Mw=7,500).

– Alkali solubility control agent – (b-1) Formula (37)

[0097]

[Formula 38]

[0098] (b-2) Formula (38)

[0099]

[Formula 39]

[0100] – as other component-acid generators — triphenylsulfonium trifluoromethane sulfonate (alpha-1) The N-(trifluoromethyl sulfonyloxy) bicyclo [2.2.1] hept-5-en -2 and 3-dicarboximide

(alpha-2) Or pyrogallol methansulfonic acid triester (alpha-3) It uses. As an acid diffusion control agent, it is tributylamine (beta-1). Nicotinamide (beta-2) or benzimidazole (beta-3) It used and 2-hydroxy ethyl propionate was used as a solvent.

[0101] [II] Negative-mold radiation-sensitive resin constituent (the 2nd invention)

– The same thing as the compound used for the thio sulfonate compound-[I] positive type radiation-sensitive resin constituent was used.

– Alkali fusibility resin – (C-1) Pori (p-hydroxystyrene) (Mw=7,500).

(C-2) The copolymer (copolymerization mole ratio = 7:3 Mw=7,000) of p-hydroxystyrene and styrene was used.

– Cross linking agent – (D-1) Tetramethoxy methyl urea (a trade name MX290, made in Sanwa Chemical).

(D-2) Tetramethoxy methylol URIRU (a trade name CYMEL1174, the Mitsui Cyanamid make).

– As other component-acid generators, it is an N-(trifluoromethyl sulfonyloxy) bicyclo [2.2.1] hept-5-en. – 2 and 3-dicarboxymide (alpha-2) Or pyrogallol methansulfonic acid triester (alpha-3) It used and 2-hydroxy ethyl propionate was used as a solvent.

[0102] After mixing each component shown in one to examples 1-32 and example of comparison 8 Table 1 (positive type radiation-sensitive resin constituent) and 2 (negative-mold radiation-sensitive resin constituent) (however, the section is based on weight.) and considering as a homogeneity solution, it filtered with the membrane filter of 0.2 micrometers of apertures, and the constituent solution was prepared. After carrying out rotation spreading of this constituent solution on a silicon wafer, prebake was performed for 120 seconds at 90 degrees C, and the resist coat of 1.0 micrometers of thickness was formed. To this resist coat, it is made in ADOMONSA Jens. Using KrF excimer laser irradiation equipment (trade name MBK-400 TL-N), through the mask pattern, light exposure was changed and the excimer laser with a wavelength of 248nm was exposed. For [PEB] 60 seconds was performed at 110 degrees C after exposure. Subsequently, after developing negatives for 60 seconds at 23 degrees C 2.38% of the weight, using a tetramethylammonium hydroxide water solution as a developer, with water, it washed for 30 seconds, it dried, and the resist pattern was formed. The evaluation result of each example and the example of a comparison is shown in Table 3 (resist performance evaluation of a positive type radiation-sensitive resin constituent), and 4 (resist performance evaluation of a negative-mold radiation-sensitive resin constituent).

[0103]

[Table 1]

表1 ポジ型感放射線性樹脂組成物

	チオスルフォネート化合物		酸溶性基含有樹脂 または アルカリ溶解性制御剤		アルカリ可溶性樹脂		その他の成分					
							酸発生剤		酸拡散制御剤		溶剤	部
	種類	部	種類	部	種類	部	種類	部	種類	部		
実施例												
1	A-1	3	B-1	100	—	—	—	—	—	—	—	376
2	A-2	3	B-1	100	—	—	—	—	—	—	—	376
3	A-3	3	B-1	100	—	—	—	—	—	—	—	376
4	A-4	3	B-1	100	—	—	—	—	—	—	—	376
5	A-5	3	B-1	100	—	—	—	—	—	—	—	376
6	A-6	3	B-1	100	—	—	—	—	—	—	—	376
7	A-1	3	B-1	100	—	—	α -1	2.5	β -1	0.33	—	387
8	A-2	3	B-1	100	—	—	α -2	3	β -1	0.35	—	387
9	A-3	3	B-1	100	—	—	α -3	3	β -2	0.35	—	387
10	A-4	3	B-1	100	—	—	α -1	2.5	β -2	0.33	—	387
11	A-5	3	B-1	100	—	—	α -2	3	β -3	0.35	—	387
12	A-6	3	B-1	100	—	—	α -3	3	β -3	0.35	—	387
13	A-1	1	B-1	100	—	—	α -1	2.5	β -1	0.33	—	387
14	A-1	6	B-1	100	—	—	α -1	2.5	β -1	0.33	—	387
15	A-1	3	B-2	100	—	—	α -1	2.5	β -1	0.33	—	400
16	A-1	3	B-3	100	B-4	30	α -1	2.5	β -1	0.33	—	400
17	A-1	3	b-1	30	B-4	100	—	—	—	—	—	486
18	A-1	3	b-2	30	B-4	100	α -1	2.5	β -1	0.33	—	486
19	A-5	3	b-1	30	B-4	100	α -1	2.5	β -1	0.33	—	486
20	A-5	3	b-2	30	B-4	100	—	—	—	—	—	486
比較例												
1	—	—	B-1	100	—	—	α -1	2.5	β -1	0.33	—	387
2	—	—	B-1	100	—	—	α -2	3	β -1	0.35	—	387
3	—	—	B-1	100	—	—	α -3	3	β -2	0.35	—	387
4	—	—	B-2	100	—	—	α -1	2.5	β -1	0.33	—	400
5	—	—	B-3	100	B-4	30	α -1	2.5	β -1	0.33	—	400

[0104]

[Table 2]

表2 ネガ型感放射線性樹脂組成物

	チオスルフォネート化合物		アルカリ可溶性樹脂		架橋剤		その他の成分		
							酸発生剤		溶剤
	種類	部	種類	部	種類	部	種類	部	
実施例									
21	A-1	1	C-1	100	D-1	25	—	—	460
22	A-2	1	C-1	100	D-2	25	—	—	460
23	A-3	1	C-1	100	D-1	25	—	—	460
24	A-4	1	C-2	100	D-2	25	—	—	460
25	A-5	1	C-2	100	D-1	25	—	—	460
26	A-6	1	C-2	100	D-2	25	—	—	460
27	A-1	1	C-1	100	D-1	25	α -2	2.5	464
28	A-2	1	C-1	100	D-2	25	α -3	2.5	464
29	A-3	1	C-1	100	D-1	25	α -2	2.5	464
30	A-4	1	C-2	100	D-2	25	α -3	2.5	464
31	A-5	1	C-2	100	D-1	25	α -2	2.5	464
32	A-6	1	C-2	100	D-2	25	α -3	2.5	464
比較例									
6	—	—	C-1	100	D-1	25	α -2	2.5	464
7	—	—	C-1	100	D-2	25	α -3	2.5	464
8	—	—	C-2	100	D-1	25	α -2	2.5	464

[0105]

[Table 3]

表3 ポジ型感放射線性樹脂組成物のレジスト性能評価

	感度 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	パターン 形状	残膜率 (%)	E t h (mJ/cm ²)			PED に対するブ ロセス安定 性
					露光直後	1時間後	変化率 (%)	
実施例								
1	60	0.45	良好	90	20	18	10	良好
2	93	0.45	良好	91	32	28	13	良好
3	75	0.45	良好	90	24	20	16	良好
4	120	0.45	良好	90	42	38	10	良好
5	130	0.45	良好	91	58	53	9	良好
6	136	0.45	良好	91	60	54	10	良好
7	33	0.26	良好	94	11	11~12	0~9	良好
8	30	0.24	良好	93	10	10	0	良好
9	32	0.26	良好	94	11	11~12	0~9	良好
10	30	0.24	良好	93	10	10	0	良好
11	33	0.28	良好	94	11	11	0	良好
12	34	0.28	良好	94	11	11	0	良好
13	35	0.26	良好	92	12	12~13	0~8	良好
14	32	0.26	良好	95	10	9~10	0~10	良好
15	32	0.26	良好	93	11	11~12	0~9	良好
16	36	0.26	良好	93	11	11~12	0~9	良好
17	62	0.45	良好	90	21	20~21	0~5	良好
18	35	0.26	良好	94	13	13	0	良好
19	38	0.26	良好	93	13	13~14	0~8	良好
20	135	0.45	良好	90	60	59~60	0~2	良好
比較例								
1	30	0.22	良好	96	10	20	100	不良(*)
2	30	0.24	良好	94	10	20	100	不良(*)
3	40	0.26	良好	94	15	22	47	不良(*)
4	32	0.24	良好	95	10	20	100	不良(*)
5	34	0.26	良好	94	11	22	100	不良(*)

(*) パターン形成不能

[0106]

[Table 4]

表4 ネガ型感放射線性樹脂組成物のレジスト性能評価

	感度 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	パターン 形状	残膜率 (%)	E t h (mJ/cm ²)			PED に対するブ ロセス安定 性
					露光直後	1時間後	変化率 (%)	
実施例								
21	89	0.45	良好	90	29	27~28	4~7	良好
22	127	0.45	良好	91	41	38~39	5~7	良好
23	93	0.45	良好	90	32	30~31	3~6	良好
24	134	0.45	良好	90	53	50~51	4~7	良好
25	159	0.45	良好	91	77	74~75	3~4	良好
26	163	0.45	良好	90	65	63~64	2~3	良好
27	20	0.35	良好	93	9	9	0	良好
28	23	0.35	良好	94	8	8	0	良好
29	21	0.35	良好	93	9	9~10	0~11	良好
30	25	0.35	良好	92	8	8	0	良好
31	20	0.35	良好	94	8	8~9	0~13	良好
32	22	0.35	良好	93	8	8~9	0~13	良好
比較例								
6	20	0.35	良好	90	8	16	100	不良(*)
7	25	0.35	良好	85	10	20	100	不良(*)
8	20	0.35	良好	90	8	15	88	不良(*)

(*) パターン形成不能

[0107]

[Effect of the Invention] Especially the radiation-sensitive resin constituent of this invention is

excellent in sensibility, resolution, the pattern configuration, the remaining rate of membrane, etc. while it is excellent in the process stability over PED. And this radiation-sensitive resin constituent is applicable to various kinds of radiations like far ultraviolet rays, an X-ray, and a charged-particle line. Therefore, the positive form radiation-sensitive resin constituent of this invention and especially the negative form radiation-sensitive resin constituent are very useful as a resist for semiconductor device manufacture expected that detailed-ization will advance increasingly from now on.

[Translation done.]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.